

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-531657

(P2002-531657A)

(43)公表日 平成14年9月24日(2002.9.24)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 J 9/04	1 0 1 C E R	C 0 8 J 9/04	1 0 1 4 F 0 7 4 C E R 4 J 0 0 2
C 0 8 L 23/00 25/00		C 0 8 L 23/00 25/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 64 頁)

(21)出願番号 特願2000-586805(P2000-586805)
 (86)(22)出願日 平成11年11月15日(1999.11.15)
 (85)翻訳文提出日 平成13年6月4日(2001.6.4)
 (86)国際出願番号 P C T / U S 9 9 / 2 7 1 1 4
 (87)国際公開番号 W O 0 0 / 3 4 3 6 4
 (87)国際公開日 平成12年6月15日(2000.6.15)
 (31)優先権主張番号 0 9 / 2 0 6 , 0 5 8
 (32)優先日 平成10年12月4日(1998.12.4)
 (33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 ザ ダウ ケミカル カンパニー
 THE DOW CHEMICAL CO
 M P A N Y
 アメリカ合衆国ミシガン州48674ミドラン
 ド・ダウセンター2030
 (72)発明者 チョーダリー, バラット アイ.
 アメリカ合衆国, テキサス 77584, ペア
 ランド, ウッドバイン プレイス 3419
 (72)発明者 バリー, ラッセル ピー.
 ドイツ連邦共和国, デー-77855 ガムシ
 ユルスト, イム クラインフェルト 38
 (74)代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルケニル芳香族ポリマー及び α -オレフィン/ビニルもしくはビニリデン芳香族及び/又は立
 体障害脂肪族もしくは脂環式ビニルもしくはビニリデンインターポリマーのブレンドから製造さ

(57)【要約】

本発明は、熱変形温度が上昇し、寸法安定性が改善され
 ている一方で、引っ張り特性/引き裂き特性、クリープ
 特性と、環境による寸法変化特性が維持されている、改
 良型アルケニル芳香族ポリマー・フォーム（と、その製
 造方法）に関する。この独立気泡低密度アルケニル芳香
 族ポリマー・フォームは、21~65モル%スチレンの
 実質的にランダムなインターポリマーを混合したときに
 熱変形温度が上昇する。このアルケニル芳香族ポリマー
 ・フォームをそのようなインターポリマーなしに製造す
 るときには、熱変形温度は改善されない。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱変形温度が高められた独立気泡アルケニル芳香族ポリマーフォームの製造方法であって、この方法は、

(I) (A) 1つまたはそれ以上のアルケニル芳香族ポリマー（アルケニル芳香族ポリマーのうちの少なくとも1つは分子量 (M_w) が100,000～500,000である）を80～98重量%（成分Aと成分Bを合計した重量を基準とする）と、

(B) I_2 が0.1～1000g/10分間、 M_w/M_n が1.5～20であり、

(1) (a) 少なくとも1つのビニル芳香族モノマーまたはビニリデン芳香族モノマー、または

(b) 少なくとも1つの立体障害脂肪族または脂環式のビニルモノマーまたはビニリデンモノマー、または

(c) 少なくとも1つのビニル芳香族モノマーまたはビニリデン芳香族モノマーと、少なくとも1つの立体障害脂肪族または脂環式のビニルモノマーまたはビニリデンモノマーとの組み合わせをもとにしたポリマー単位を21～65モル%と、

(2) 少なくとも1つのエチレンおよび／または C_{3-20} α -オレフィンをもとにしたポリマー単位を35～79モル%と、

(3) (1) および (2) をもとにしたポリマー単位とは異なっており、エチレン性不飽和結合を有する1つまたはそれ以上の重合化可能なモノマーをもとにしたポリマー単位を0～20モル%とを含む、1つまたはそれ以上の実質的にランダムなインターポリマーを2～20重量%（成分Aと成分Bを合計した重量を基準とする）と、

(C) 必要に応じて、1つまたはそれ以上の核生成剤と、

(D) 必要に応じて、1つまたはそれ以上の他の添加剤とを含む溶融ポリマー材料を作り、

(II) さらに、発泡性ゲルを作るため、高圧下において、この溶融ポリマー材料に対し、

(E) 1つまたはそれ以上の発泡剤を、総量が0.2～5.0グラムモル/kg（成分Aと成分Bを合計した重量を基準とする）存在するように混合し、

- (III) この発泡性ゲルを最適温度まで冷却し、
- (IV) ステップ (III) で得られるこのゲルを、ダイを通じてより低圧の領域へと押し出してフォームを作る操作を含んでおり、

この方法を用いた結果として、このフォームの熱変形温度が、実質的にランダムなインターポリマーを含まない対応するフォームと比較して、約2℃またはそれ以上上昇していることを特徴とする方法。

【請求項 2】 前記フォームの厚さが0.95cmまたはそれ以上であり、

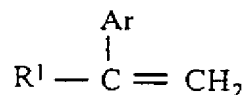
(A) 成分 (A) において、前記少なくとも1つのアルケニル芳香族ポリマーは、アルケニル芳香族モノマー単位を50重量%を超える量で含み、分子量 (M_w) が120,000~350,000であり、85~97重量%の量 (成分Aと成分Bを合計した重量を基準とする) で存在しており、

(B) 前記実質的にランダムなインターポリマー、すなわち成分 (B) は、 I_2 が0.3~30g/10分間であり、かつ M_w/M_n が1.8~10であり、3~15重量%の量 (成分Aと成分Bを合計した重量を基準とする) で存在しており、

この成分 (B) は、

(1) (a) 以下の化学式；

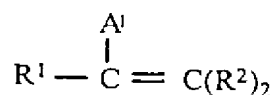
【化 1】



(この化学式において、 R^1 は、水素と、3個以下の炭素有するアルキル基とからなるグループの中から選択し、Arは、フェニル基であるか、または、ハロ、 C_{1-4} アルキル及び C_{1-4} ハロアルキルからなるグループの中から選択した1~5個の置換基で置換したフェニル基である) で表わされる前記ビニル芳香族モノマーまたはビニリデン芳香族モノマー、または

(b) 以下の化学式；

【化 2】



（この化学式において、A¹は、20個までの炭素原子を含む立体的にかさばる脂肪族または脂環式の置換基であり、R¹は、水素と、1～4個の炭素原子を有するアルキル基とからなるグループの中から選択するが、水素またはメチル基であることが好ましく、それぞれのR²は、水素と、1～4個の炭素原子を有するアルキル基とからなるグループの中から独立に選択するが、水素またはメチル基であることが好ましく；あるいは別の形態として、R¹とA¹が合わさって環式系になっている）で表わされる、前記立体障害脂肪族または脂環式のビニルモノマーまたはビニリデンモノマー、または

（c）（a）と（b）の組み合わせ

をもとにしたポリマー単位を29～52モル%と、

（2）プロピレン、4-メチル-1-ペンテン、ブテン-1、ヘキセン-1、またはオクテン-1を少なくとも1つ含む前記α-オレフィンおよび／またはエチレンをもとにしたポリマー単位を48～71モル%と、

（3）（1）と（2）をもとにしたモノマーとは異なっており、ノルボルネンを含むか、あるいは、C₁₋₁₀アルキルまたはC₆₋₁₀アリールで置換したノルボルネンを含む、前記エチレン性不飽和結合を有する重合化可能なモノマーとを含んでおり、

（C）前記核生成剤、すなわち成分（C）は、もし存在しているならば、炭酸カルシウム、タルク、粘土、シリカ、ステアリン酸バリウム、珪藻土、クエン酸と炭酸水素ナトリウムの混合物を1つまたはそれ以上含み、

（D）前記添加剤、すなわち成分（D）は、もし存在しているならば、無機充填剤、顔料、酸化防止剤、酸掃去剤、紫外線吸収剤、他の熱可塑性ポリマー、帯電防止剤、難燃剤、加工助剤、押し出し助剤を1つまたはそれ以上含み、

（E）前記発泡剤、すなわち成分（E）は、総量で0.5～3.0グラムモル/kg（成分Aと成分Bを合計した重量を基準とする）存在しており、無機発泡剤、有機発泡

剤、または化学発泡剤を1つまたはそれ以上含み、

その結果として、このフォームの熱変形温度が、実質的にランダムなインターポリマーを含まない対応するフォームと比較して、約3°Cまたはそれ以上上昇していることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記フォームの厚さが2.5cmまたはそれ以上であり、

(A) 成分(A)において、前記少なくとも1つのアルケニル芳香族ポリマーは、アルケニル芳香族モノマー単位を70重量%を超える量で含み、分子量(M_w)が130,000~325,000であり、分子量分布(M_w/M_n)が2~7であり、90~95重量%の量(成分Aと成分Bを合計した重量を基準とする)で存在しており、

(B) 前記実質的にランダムなインターポリマー、すなわち成分(B)は、 I_2 が0.5~10g/10分間であり、 M_w/M_n が2~5であり、5~10重量%の量(成分Aと成分Bを合計した重量を基準とする)で存在しており、このインターポリマーは、

(1) (a) スチレン、 α -メチルスチレン、オルトメチルスチレン、メタメチルスチレン、パラメチルスチレン及び環がハロゲン化されているスチレンを含む前記ビニル芳香族モノマー、または

(b) 5-エチリデン-2-ノルボルネンまたは1-ビニルシクロヘキセン、3-ビニルシクロヘキセン、4-ビニルシクロヘキセンを含む前記の脂肪族または脂環式のビニルモノマーまたはビニリデンモノマー、または

(c) (a) と (b) の組み合わせをもとにしたポリマー単位を29~45モル%と、

(2) エチレンをもとにしたポリマー単位、あるいは、プロピレン、4-メチル-1-ペンテン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1のうちの少なくとも1つを含む前記 α -オレフィンとエチレンをもとにしたポリマー単位を55~71モル%と、

(3) (1) と (2) をもとにしたモノマーとは異なる、前記エチレン性不飽和結合を有する重合化可能なモノマーとして、ノルボルネンとを含んでおり、

(C) 前記核生成剤、すなわち成分(C)は、もし存在しているならば、タルク及びクエン酸と炭酸水素ナトリウムの混合物を1つまたはそれ以上含み、

(D) 前記添加剤、すなわち成分(D)は、もし存在しているならば、カーボンブラック、二酸化チタン、グラファイト、他の熱可塑性ポリマー及び難燃剤を1

つまたはそれ以上含み、

(E) 前記発泡剤、すなわち成分 (E) は、総量で1.0~2.5グラムモル/kg (成分Aと成分Bを合計した重量を基準とする) 存在しており、窒素、六フッ化イオウ (SF₆)、アルゴン、二酸化炭素、水、空気、ヘリウム、メタン、エタン、プロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、フッ化メチル、ペルフルオロメタン、フッ化エチル、1,1-ジフルオロエタン (HFC-152a)、フルオロエタン (HFC-161)、1,1,1-トリフルオロエタン (HFC-143a)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン (HFC-134a)、1,1,2,2-テトラフルオロエタン (HFC-134)、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン、ペンタフルオロエタン (HFC-125)、ジフルオロメタン (HFC-32)、ペルフルオロエタン、2,2-ジフルオロプロパン、1,1,1-トリフルオロプロパン、ペルフルオロプロパン、ジクロロプロパン、ジフルオロプロパン、ペルフルオロブタン、ペルフルオロシクロブタン、塩化メチル、塩化メチレン、塩化エチル、1,1,1-トリクロロエタン、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン (HCFC-141b)、1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン (HCFC-142b)、クロロジフルオロメタン (HCFC-22)、1,1-ジクロロ-2,2,2-トリフルオロエタン (HCFC-123)、1-クロロ-1,2,2,2-テトラフルオロエタン (HCFC-124)、トリクロロモノフルオロメタン (CFC-11)、ジクロロジフルオロメタン (CFC-12)、トリクロロトリフルオロエタン (CFC-113)、ジクロロテトラフルオロエタン (CFC-114)、クロロヘプタフルオロプロパン、ジクロロヘキサフルオロプロパン、アゾジカルボンアミド、アゾイソブチロニトリル、ベンゼンスルホンヒドラジド、4,4-オキシベンゼンスルホンニルセミカルバジド、p-トルエンスルホンニルセミカルバジド、アゾジカルボン酸バリウム、N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソテレフタルアミド、トリヒドラジノトリアジン及びクエン酸と炭酸水素ナトリウムの混合物を1つまたはそれ以上含み、

その結果として、このフォームの熱変形温度が、実質的にランダムなインターポリマーを含まない対応するフォームと比較して、約5℃またはそれ以上上昇していることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項4】 前記アルケニル芳香族ポリマー、すなわち、成分 (A) はポ

リスチレンであり、成分（B）はエチレン／スチレン・コポリマーであり、前記発泡剤、すなわち成分（E）は、二酸化炭素、プロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、エタノール、1,1-ジフルオロエタン（HFC-152a）、1,1,1,2-テトラフルオロエタン（HFC-134a）、塩化エチル、1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン（HCFC-142b）、1,1,2,2-テトラフルオロエタン（HFC-134）又はクロロジフルオロメタン（HCFC-22）の1つまたはそれ以上であることを特徴とする請求項3に記載の方法。

【請求項5】 前記アルケニル芳香族ポリマー、すなわち、成分（A）はポリリスチレンであり、前記実質的にランダムなインターポリマーの成分B1（a）はスチレンであり、成分B2は、エチレンと、プロピレン、4-メチル-1-ペンテン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1のうちの少なくとも1つとであり、前記発泡剤、すなわち成分（E）は、二酸化炭素、プロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、エタノール、1,1-ジフルオロエタン（HFC-152a）、1,1,1,2-テトラフルオロエタン（HFC-134a）、塩化エチル、1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン（HCFC-142b）、1,1,2,2-テトラフルオロエタン（HFC-134）又はクロロジフルオロメタン（HCFC-22）のうちの1つまたはそれ以上であることを特徴とする請求項3に記載の方法。

【請求項6】 前記フォームは、密度が $10\sim 150\text{kg/m}^3$ であり、気泡のサイズが $0.05\sim 5.0\text{mm}$ であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項7】 前記フォームは、密度が $10\sim 70\text{kg/m}^3$ であり、気泡のサイズが $0.1\sim 1.5\text{mm}$ であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項8】 前記アルケニル芳香族ポリマー材料は、アルケニル芳香族モノマー単位を70重量%を超える量で含み、実質的にランダムなインターポリマーを混合することにより、実質的にランダムなインターポリマーを含まない対応するフォームと比較してフォームの熱変形温度が約 5°C またはそれ以上上昇し、このフォームは、密度が $10\sim 150\text{kg/m}^3$ 、気泡のサイズが $0.05\sim 5.0\text{mm}$ であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項9】 前記アルケニル芳香族ポリマー材料は、アルケニル芳香族モノマー単位を70重量%を超える量で含み、実質的にランダムなインターポリマー

を混合することにより、実質的にランダムなインターポリマーを含まない対応するフォームと比較してフォームの熱変形温度が約5℃またはそれ以上上昇し、このフォームは、密度が10～70kg/m³、気泡のサイズが0.1～1.5mmであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項10】 ステップ(IV)において、前記発泡性ゲルを、マルチオリフィスダイを通じてより低圧の領域へと押し出すことにより、フォーム形成プロセスの間に溶けた押出物の隣接した流れ同士が接触し、接触面同士が互いに十分な付着力をもって付着して一体のフォーム構造となるようにして、融合したストランドフォームを形成することを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項11】 ステップ(IV)において、前記発泡性ゲルを、

1) ゲルが発泡しないような温度と圧力に維持されている維持領域に押し出し、この維持領域は、ゲルが発泡する、より低圧の領域に向かって開口したオリフィスを画定する出口ダイと、このダイオリフィスを閉じる開放可能なゲートとを備えており、

2) 定期的にこのゲートを開き、

3) それと実質的に同時に、可動ラムでもってゲルに機械的圧力を加えてゲルを維持領域からダイオリフィスを通じてより低圧の領域に排出させ、その排出速度は、ダイオリフィスで実質的に発泡するよりも大きく、かつ、断面積または形状に実質的な不規則さが発生するよりは小さくし、

4) 排出されたゲルが少なくとも1つの次元に関して拘束なしに膨張して、フォーム構造を形成することを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項12】 ステップ(II)で得られる発泡性ゲルを、発泡が起こらない最適温度まで冷却し、次いで、ダイを通じて押し出して、実質的に連続な膨張が可能な熱可塑性ストランドを作り、このストランドをペレットにすることにより、膨張可能な熱可塑性ビーズを形成することを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項13】 上記ステップ(IV)において、前記発泡性ゲルをダイを通じて押し出して、実質的に連続な膨張した熱可塑性ストランドを作り、このストランドを、ダイ面で切断することによりフォームビーズに変換してから膨張させ

ることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項14】 熱可塑性フォームビーズの形態をしており、熱変形温度が高められた独立気泡アルケニル芳香族フォームの製造方法であって、この方法は、

(I) (A) 1つまたはそれ以上のアルケニル芳香族ポリマー（アルケニル芳香族ポリマーのうちの少なくとも1つは分子量（ M_w ）が100,000～500,000である）を80～98重量%（成分Aと成分Bを合計した重量を基準とする）と、

(B) I_2 が0.1～1000g/10分間であり、 M_w/M_n が1.5～20であり、

(1) (a) 少なくとも1つのビニル芳香族モノマーまたはビニリデン芳香族モノマー、または

(b) 少なくとも1つの立体障害脂肪族または脂環式のビニルモノマーまたはビニリデンモノマー、または

(c) 少なくとも1つのビニル芳香族モノマーまたはビニリデン芳香族モノマーと、少なくとも1つの立体障害脂肪族または脂環式のビニルモノマーまたはビニリデンモノマーとの組み合わせをもとにしたポリマー単位を21～65モル%と、

(2) 少なくとも1つのエチレンおよび/または C_{3-20} α -オレフィンをもとにしたポリマー単位を35～79モル%と、

(3) (1) および (2) をもとにしたポリマー単位とは異なっており、エチレン性不飽和結合を有する1つまたはそれ以上の重合化可能なモノマーをもとにしたポリマー単位を0～20モル%とを含む、1つまたはそれ以上の実質的にランダムなインターポリマーを2～20重量%（成分Aと成分Bを合計した重量を基準とする）と、

(C) 必要に応じて、1つまたはそれ以上の核生成剤と、

(D) 必要に応じて、1つまたはそれ以上の他の添加剤とを含む熔融ポリマー材料を作り、

(II) ステップIで得られる生成物を冷却しそして粒子化することにより、離散した樹脂粒子群を作り、

(III) この樹脂粒子群が実質的に溶けることのない液体媒体中にこの樹脂粒子

群を懸濁させ、

(IV) オートクレーブまたはそれ以外の圧力容器内で圧力と温度を高くした状態で、ステップIIIで得られた懸濁液に、

(E) 1つまたはそれ以上の発泡剤を、総量で0.2～5.0グラムモル/kg（成分Aと成分Bを合計した重量を基準とする）存在するように混合し、

(V) ステップIVで得られた生成物を大気中または減圧領域へと急速に排出することによりフォームビーズを形成する操作を含んでおり、

このフォームの熱変形温度が、実質的にランダムなインターポリマーを含まない対応するフォームと比較して、約2℃またはそれ以上上昇していることを特徴とする方法。

【請求項15】 膨張可能な熱可塑性フォームビーズの製造方法であって、この方法は、

(I) (A) アルケニル芳香族モノマーを用意し、必要に応じ、このアルケニル芳香族モノマーとは異なる共重合可能な第2のモノマーをさらに用意し、

(II) これらモノマーのうちの少なくとも1つの中に、

(B) (1) (a) 少なくとも1つのビニル芳香族モノマーまたはビニリデン芳香族モノマー、または

(b) 少なくとも1つの立体障害脂肪族または脂環式のビニルモノマーまたはビニリデンモノマー、または

(c) 少なくとも1つのビニル芳香族モノマーまたはビニリデン芳香族モノマーと、少なくとも1つの立体障害脂肪族または脂環式のビニルモノマーまたはビニリデンモノマーとの組み合わせ

をもとにしたポリマー単位と、

(2) エチレンおよび／または C_{3-20} α -オレフィンのうちの少なくとも1つをもとにしたポリマー単位と、必要に応じて、

(3) (1) および (2) をもとにしたポリマー単位とは異なり、エチレン性不飽和結合を有する1つまたはそれ以上の重合化可能なモノマーをもとにしたポリマー単位と

を含む、1つまたはそれ以上の実質的にランダムなインターポリマーと、

- (C) 必要に応じて、1つまたはそれ以上の核生成剤と、
 - (D) 必要に応じて、1つまたはそれ以上の他の添加剤と
- を溶解させ、
- (III) ステップIIで得られる生成物を重合して熱可塑性粒子を作り、
 - (IV) 重合中および／または重合後に、
 - (E) 1つまたはそれ以上の発泡剤を前記熱可塑性粒子の中に混合し、
 - (V) 熱可塑性粒子を冷却して膨張可能なフォームビーズを形成する操作を含む方法。
- 【請求項 16】 (A) 前記モノマーは、80～98重量%（成分Aと成分Bを合計した重量を基準とする）で存在しており、
- (B) 前記1つまたはそれ以上の実質的にランダムなインターポリマーは、 I_2 が0.1～1000g/10分間であり、 M_w/M_n が1.5～20であり、2～20重量%（成分Aと成分Bを合計した重量を基準とする）で存在しており、このインターポリマーは、
- (1) (a) 少なくとも1つのビニル芳香族モノマーまたはビニリデン芳香族モノマー、または
 - (b) 少なくとも1つの立体障害脂肪族または脂環式のビニルモノマーまたはビニリデンモノマー、または
 - (c) 少なくとも1つのビニル芳香族モノマーまたはビニリデン芳香族モノマーと、少なくとも1つの立体障害脂肪族または脂環式のビニルモノマーまたはビニリデンモノマーの組み合わせ
- をもとにしたポリマー単位を21～65モル%と、
- (2) 少なくとも1つのエチレンおよび／または C_{3-20} α -オレフィンをもとにしたポリマー単位を35～79モル%と、
 - (3) (1) および (2) をもとにしたポリマー単位とは異なっており、エチレン性不飽和結合を有する1つまたはそれ以上の重合化可能なモノマーをもとにしたポリマー単位を0～20モル%とを含み、
 - (C) 必要に応じて、1つまたはそれ以上の核生成剤と、
 - (D) 必要に応じて、1つまたはそれ以上の他の添加剤と、
 - (E) 総量で0.2～5.0グラムモル/kg（成分Aと成分Bを合計した重量を基準と

する) 存在する、1つまたはそれ以上の発泡剤とを含むことを特徴とする請求項15に記載の方法。

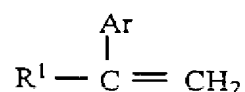
【請求項17】 (A) 前記モノマーは、85～97重量% (成分Aと成分Bを合計した重量を基準とする) で存在しており、

(B) 前記1つまたはそれ以上の実質的にランダムなインターポリマーは、 I_2 が0.3～30g/10分間、 M_w/M_n が1.8～10であり、3～15重量%の量 (成分Aと成分Bを合計した重量を基準とする) で存在しており、

このインターポリマーは、

(1) (a) 以下の化学式；

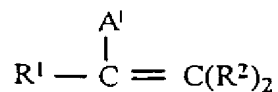
【化3】



(この化学式において、 R^1 は、水素と、3個以下の炭素有するアルキル基とからなるグループの中から選択し、 Ar は、フェニル基であるか、または、ハロ、 C_{1-4} アルキル、 C_{1-4} ハロアルキルからなるグループの中から選択した1～5個の置換基で置換したフェニル基である) で表わされる前記のビニル芳香族モノマーまたはビニリデン芳香族モノマー、または

(b) 以下の化学式；

【化4】



(この化学式において、 A^1 は、20個までの炭素原子を含む立体的にかさばる脂肪族または脂環式の置換基であり、 R^1 は、水素と、1～4個の炭素原子を有するアルキル基とからなるグループの中から選択するが、水素またはメチル基であることが好ましく、それぞれの R^2 は、水素と、1～4個の炭素原子を有するアルキル基と

からなるグループの中から独立に選択するが、水素またはメチル基であることが好ましく；あるいは別の形態として、 R^1 と A^1 が合わさって環式系になっている）で表わされる、前記立体障害脂肪族または脂環式のビニルモノマーまたはビニリデンモノマー、または

(c) (a) と (b) の組み合わせ

をもとにしたポリマー単位を29～52モル%と、

(2) プロピレン、4-メチル-1-ペンテン、ブテン-1、ヘキセン-1、またはオクテン-1を少なくとも1つ含む前記 α -オレフィンおよび/またはエチレンをもとにしたポリマー単位を48～71モル%と、

(3) (1) と (2) をもとにしたモノマーとは異なっており、ノルボルネンを含むか、あるいは、 C_{1-10} アルキルまたは C_{6-10} アリールで置換したノルボルネンを含む、前記エチレン性不飽和結合を有する重合化可能なモノマーとを含んでおり、

(C) 前記核生成剤、すなわち成分 (C) は、もし存在しているならば、炭酸カルシウム、タルク、粘土、シリカ、ステアリン酸バリウム、珪藻土、クエン酸と炭酸水素ナトリウムの混合物を1つまたはそれ以上含み、

(D) 前記添加剤、すなわち成分 (D) は、もし存在しているならば、無機充填剤、顔料、酸化防止剤、酸掃去剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、他の熱可塑性ポリマー、難燃剤、加工助剤、押し出し助剤を1つまたはそれ以上含み、

(E) 前記発泡剤、すなわち成分 (E) は、総量が0.5～3.0グラムモル/kg（成分Aと成分Bを合計した重量を基準とする）で存在しており、無機発泡剤、有機発泡剤、または化学発泡剤を含むことを特徴とする請求項 15 に記載の方法。

【請求項 18】 (A) 前記モノマーは、90～95重量%（成分Aと成分Bを合計した重量を基準とする）で存在しており、

(B) 前記実質的にランダムなインターポリマーは、 I_2 が0.5～10g/10分間であり、 M_w/M_n が2～5であり、5～10重量%の量（成分Aと成分Bを合計した重量を基準とする）で存在しており、

(1) (a) スチレン、 α -メチルスチレン、オルトメチルスチレン、メタメチルスチレン、パラメチルスチレン、環がハロゲン化されたスチレンを含む前記

ビニル芳香族モノマー、または

(b) 5-エチリデン-2-ノルボルネンまたは1-ビニルシクロヘキセン、3-ビニルシクロヘキセン、4-ビニルシクロヘキセンを含む前記の脂肪族または脂環式のビニルモノマーまたはビニリデンモノマー、または

(c) (a) と (b) の組み合わせ

をもとにしたポリマー単位を29～45モル%と、

(2) エチレンを含むか、又は、エチレンと、プロピレン、4-メチル-1-ペンテン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1のうちの少なくとも1つを含む、エチレンをもとにしたポリマー単位、あるいは、前記 α -オレフィンとエチレンをもとにしたポリマー単位を55～71モル%と、

(3) (1) と (2) をもとにしたモノマーとは異なる、エチレン性不飽和結合を有する重合化可能なモノマーとして、ノルボルネンとを含んでおり、

(C) 前記核生成剤、すなわち成分 (C) は、もし存在しているならば、タルク、クエン酸と炭酸水素ナトリウムの混合物を1つまたはそれ以上含み、

(D) 前記添加剤、すなわち成分 (D) は、もし存在しているならば、他の熱可塑性ポリマー、カーボンブラック、二酸化チタン、グラファイト及び難燃剤を1つまたはそれ以上含み、

(E) 前記発泡剤、すなわち成分 (E) は、総量で1.0～2.5グラムモル/kg (成分Aと成分Bを合計した重量を基準とする) 存在しており、六フッ化イオウ (SF_6)、水、エタン、プロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、シクロペンタン、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、フッ化メチル、ペルフルオロメタン、フッ化エチル、1,1-ジフルオロエタン (HFC-152a)、フルオロエタン (HFC-161)、1,1,1-トリフルオロエタン (HFC-143a)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン (HFC-134a)、1,1,2,2-テトラフルオロエタン (HFC-134)、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン、ペンタフルオロエタン (HFC-125)、ジフルオロメタン (HFC-32)、ペルフルオロエタン、2,2-ジフルオロプロパン、1,1,1-トリフルオロプロパン、ペルフルオロプロパン、ジクロロプロパン、ジフルオロプロパン、ペルフルオロブタン、ペルフルオロシクロブタン、塩化メチル、塩化メチレン、塩化エチル、1,1,1-トリクロ

ロエタン、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン (HCFC-141b)、1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン (HCFC-142b)、クロロジフルオロメタン (HCFC-22)、1,1-ジクロロ-2,2,2-トリフルオロエタン (HCFC-123)、1-クロロ-1,2,2,2-テトラフルオロエタン (HCFC-124)、トリクロロモノフルオロメタン (CFC-11)、ジクロロジフルオロメタン (CFC-12)、トリクロロトリフルオロエタン (CFC-113)、ジクロロテトラフルオロエタン (CFC-114)、クロロヘプタフルオロプロパン、ジクロロヘキサフルオロプロパン、アゾジカルボンアミド、アゾジイソブチロニトリル、ベンゼンスルホニルヒドラジド、4,4-オキシベンゼンスルホニルセミカルバジド、p-トルエンスルホニルセミカルバジド、アゾジカルボン酸バリウム、N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソテレフタルアミド、トリヒドラジノトリアジン及びクエン酸と炭酸水素ナトリウムの混合物を1つまたはそれ以上含むことを特徴とする請求項15に記載の方法。

【請求項19】 前記アルケニル芳香族モノマー、すなわち成分(A)はスチレンであり、前記実質的にランダムなインターポリマー、すなわち成分(B)はエチレン/スチレン・コポリマーであり、前記発泡剤、すなわち成分(E)は、二酸化炭素、エタン、プロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、シクロペンタン、エタノール、1,1-ジフルオロエタン (HFC-152a)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン (HFC-134a)、1,1,2,2-テトラフルオロエタン (HFC-134)、塩化エチル、1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン (HCFC-142b)、クロロジフルオロメタン (HCFC-22) の1つまたはそれ以上であることを特徴とする請求項18に記載の方法。

【請求項20】 前記アルケニル芳香族モノマー、すなわち成分(A)はスチレンであり、前記実質的にランダムなインターポリマーの成分B1(a)はスチレンであり、成分B2は、エチレンと、プロピレン、4-メチル-1-ペンテン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンのうちの少なくとも1つとであり、上記発泡剤、すなわち成分(E)は、二酸化炭素、エタン、プロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、シクロペンタン、エタノール、1,1-ジフルオロエタン (HFC-152a)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン (HFC-134a)、1,1,2,2-テトラフルオロエタン (HFC-134)、塩化エチル、1-クロロ-1,1-ジフ

ルオロエタン（HCFC-142b）、クロロジフルオロメタン（HCFC-22）のうちの1つまたはそれ以上であることを特徴とする請求項18に記載の方法。

【請求項21】 熱変形温度が高められた独立気泡アルケニル芳香族ポリマーフォームであって、

(A) 1つまたはそれ以上のアルケニル芳香族ポリマー（アルケニル芳香族ポリマーのうちの少なくとも1つは分子量（ M_w ）が100,000～500,000である）を80～98重量%（成分Aと成分Bを合計した重量を基準とする）と、

(B) I_2 が0.1～1000g/10分間、 M_w/M_n が1.5～20であり、

(1) (a) 少なくとも1つのビニル芳香族モノマーまたはビニリデン芳香族モノマー、または

(b) 少なくとも1つの立体障害脂肪族または脂環式のビニルモノマーまたはビニリデンモノマー、または

(c) 少なくとも1つのビニル芳香族モノマーまたはビニリデン芳香族モノマーと、少なくとも1つの立体障害脂肪族または脂環式のビニルモノマーまたはビニリデンモノマーとの組み合わせをもとにしたポリマー単位を21～65モル%と、

(2) 少なくとも1つのエチレンおよび/または C_{3-20} α -オレフィンをもとにしたポリマー単位を35～79モル%と、

(3) (1) および (2) をもとにしたポリマー単位とは異なり、エチレン性不飽和結合を有する1つまたはそれ以上の重合化可能なモノマーをもとにしたポリマー単位を0～20モル%を含む、1つまたはそれ以上の実質的にランダムなインターポリマーを2～20重量%（成分Aと成分Bを合計した重量を基準とする）と、

(C) 必要に応じて、1つまたはそれ以上の核生成剤と、

(D) 必要に応じて、1つまたはそれ以上の他の添加剤と、

(E) 総量で0.2～5.0グラムモル/kg（成分Aと成分Bを合計した重量を基準とする）の、1つまたはそれ以上の発泡剤とを含んでおり、

このフォームの熱変形温度が、実質的にランダムなインターポリマーを含まない対応するフォームと比較して、約2℃またはそれ以上上昇していることを特徴

とするフォーム。

【請求項 2 2】 上記フォームの厚さが0.95cmまたはそれ以上であり、

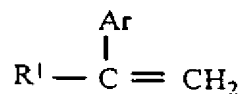
(A) 成分 (A) において、上記少なくとも1つのアルケニル芳香族ポリマーは、アルケニル芳香族モノマー単位を50重量%を超える量で含み、分子量 (M_w) が120,000~350,000であり、85~97重量%の量 (成分Aと成分Bを合計した重量を基準とする) で存在しており、

(B) 前記実質的にランダムなインターポリマー、すなわち成分 (B) は、 I_2 が0.3~30g/10分間、かつ M_w/M_n が1.8~10であり、3~15重量%の量 (成分Aと成分Bを合計した重量を基準とする) で存在しており、

この成分 (B) は、

(1) (a) 以下の化学式；

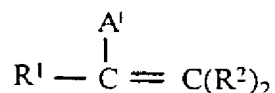
【化 5】



(この化学式において、 R^1 は、水素と、3個以下の炭素有するアルキル基とからなるグループの中から選択し、 Ar は、フェニル基であるか、または、ハロ、 C_{1-4} アルキル、 C_{1-4} ハロアルキルからなるグループの中から選択した1~5個の置換基で置換したフェニル基である) で表わされる上記のビニル芳香族モノマーまたはビニリデン芳香族モノマー、または

(b) 以下の化学式；

【化 6】



(この化学式において、 A^1 は、20個までの炭素原子の立体的にかさばる脂肪族または脂環式の置換基であり、 R^1 は、水素と、1~4個の炭素原子を有するアルキル

基とからなるグループの中から選択するが、水素またはメチル基であることが好ましく、それぞれの R^2 は、水素と、1～4個の炭素原子を有するアルキル基とからなるグループの中から独立に選択するが、水素またはメチル基であることが好ましく；あるいは別の形態として、 R^1 と A^1 が合わさって環式系になっている）で表わされる、前記立体障害脂肪族または脂環式のビニルモノマーまたはビニリデンモノマー、または

(c) (a) と (b) の組み合わせ

をもとにしたポリマー単位を29～52モル%と、

(2) プロピレン、4-メチル-1-ペンテン、ブテン-1、ヘキセン-1、またはオクテン-1を少なくとも1つ含む前記 α -オレフィンおよび／またはエチレンをもとにしたポリマー単位を48～71モル%と、

(3) (1) と (2) をもとにしたモノマーとは異なっており、ノルボルネンを含むか、あるいは、 C_{1-10} アルキルまたは C_{6-10} アリールで置換したノルボルネンを含む、前記エチレン性不飽和結合を有する重合化可能なモノマーとを含んでおり、

(C) 前記核生成剤、すなわち成分 (C) は、もし存在しているならば、炭酸カルシウム、タルク、粘土、シリカ、ステアリン酸バリウム、珪藻土、クエン酸と炭酸水素ナトリウムの混合物を1つまたはそれ以上含み、

(D) 前記添加剤、すなわち成分 (D) は、もし存在しているならば、無機充填剤、顔料、酸化防止剤、酸掃去剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、他の熱可塑性ポリマー、難燃剤、加工助剤、押し出し助剤を1つまたはそれ以上含み、

(E) 前記発泡剤、すなわち成分 (E) は、総量で0.5～3.0グラムモル/kg（成分Aと成分Bを合計した重量を基準とする）存在しており、無機発泡剤、有機発泡剤および／または化学発泡剤を1つまたはそれ以上含み、

このフォームの熱変形温度が、実質的にランダムなインターポリマーを含まない対応するフォームと比較して、約3°Cまたはそれ以上上昇していることを特徴とする請求項21に記載のフォーム。

【請求項23】 前記フォームの厚さが2.5cmまたはそれ以上であり、

(A) 成分 (A) において、前記少なくとも1つのアルケニル芳香族ポリマーは

、アルケニル芳香族モノマー単位を70重量%を超える量で含み、分子量 (M_w) が 130,000~325,000であり、分子量の分布 (M_w/M_n) が2~7であり、90~95重量%の量 (成分Aと成分Bを合計した重量を基準とする) で存在しており、

(B) 前記実質的にランダムなインターポリマー、すなわち成分 (B) は、 I_2 が 0.5~10g/10分間、かつ M_w/M_n が2~5であり、5~10重量%の量 (成分Aと成分Bを合計した重量を基準とする) で存在しており、このインターポリマーは、

(1) (a) スチレン、 α -メチルスチレン、オルトメチルスチレン、メタメチルスチレン、パラメチルスチレン、環がハロゲン化されたスチレンを含む前記ビニル芳香族モノマー、または

(b) 5-エチリデン-2-ノルボルネンまたは1-ビニルシクロヘキセン、3-ビニルシクロヘキセン、4-ビニルシクロヘキセンを含む前記脂肪族または脂環式のビニルモノマーまたはビニリデンモノマー、または

(c) (a) と (b) の組み合わせ
をもとにしたポリマー単位を29~45モル%と、

(2) エチレンを含むか、または、エチレンと、プロピレン、4-メチル-1-ペンテン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1のうちの少なくとも1つを含む、エチレンをもとにしたポリマー単位、あるいは、エチレンと前記 α -オレフィンをもとにしたポリマー単位を55~71モル%と、

(3) (1) と (2) をもとにしたモノマーとは異なる、前記エチレン性不飽和結合を有する重合化可能なモノマーとして、ノルボルネンとを含んでおり、

(C) 前記核生成剤、すなわち成分 (C) は、もし存在しているならば、タルク、クエン酸と炭酸水素ナトリウムの混合物を1つまたはそれ以上含み、

(D) 前記添加剤、すなわち成分 (D) は、もし存在しているならば、カーボンブラック、他の熱可塑性ポリマー、二酸化チタン、グラファイト、難燃剤を1つまたはそれ以上含み、

(E) 前記発泡剤、すなわち成分 (E) は、総量で1.0~2.5グラムモル/kg (成分Aと成分Bを合計した重量を基準とする) で存在しており、窒素、六フッ化イオウ (SF_6)、アルゴン、二酸化炭素、水、空気、ヘリウム、メタン、エタン、プロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、メタ

ノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、フッ化メチル、ペルフルオロメタン、フッ化エチル、1,1-ジフルオロエタン (HFC-152a)、1,1,2,2-テトラフルオロエタン (HFC-134)、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン、フルオロエタン (HFC-161)、1,1,1-トリフルオロエタン (HFC-143a)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン (HFC-134a)、ペンタフルオロエタン (HFC-125)、ジフルオロメタン (HFC-32)、ペルフルオロエタン、2,2-ジフルオロプロパン、1,1,1-トリフルオロプロパン、ペルフルオロプロパン、ジクロロプロパン、ジフルオロプロパン、ペルフルオロブタン、ペルフルオロシクロブタン、塩化メチル、塩化メチレン、塩化エチル、1,1,1-トリクロロエタン、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン (HCFC-141b)、1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン (HCFC-142b)、クロロジフルオロメタン (HCFC-22)、1,1-ジクロロ-2,2,2-トリフルオロエタン (HCFC-123)、1-クロロ-1,2,2,2-テトラフルオロエタン (HCFC-124)、トリクロロモノフルオロメタン (CFC-11)、ジクロロジフルオロメタン (CFC-12)、トリクロロトリフルオロエタン (CFC-113)、ジクロロテトラフルオロエタン (CFC-114)、クロロヘプタフルオロプロパン、ジクロロヘキサフルオロプロパン、アゾジカルボンアミド、アゾジイソブチロニトリル、ベンゼンスルホンヒドラジド、4,4'-オキシベンゼンスルホンセミカルバジド、p-トルエンスルホンセミカルバジド、アゾジカルボン酸バリウム、N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソテレフタルアミド、トリヒドラジノトリアジン、クエン酸と炭酸水素ナトリウムの混合物を1つまたはそれ以上含み、

このフォームの熱変形温度が、実質的にランダムなインターポリマーを含まない対応するフォームと比較して、約5°Cまたはそれ以上上昇していることを特徴とする請求項21に記載のフォーム。

【請求項24】 前記アルケニル芳香族ポリマー、すなわち成分(A)はポリスチレンであり、前記実質的にランダムなインターポリマー、すなわち成分(B)はエチレン/スチレン・コポリマーであり、前記発泡剤、すなわち成分(E)は、二酸化炭素、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、エタノール、1,1-ジフルオロエタン (HFC-152a)、1,1,2,2-テトラフルオロエタン (HFC-134)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン (HFC-134a)、塩化エチ

ル、1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン (HFC-142b)、クロロジフルオロメタン (HFC-22) の1つまたはそれ以上であることを特徴とする請求項23に記載のフォーム。

【請求項25】 前記アルケニル芳香族ポリマー、すなわち成分(A)はポリスチレンであり、前記実質的にランダムなインターポリマーの成分B1(a)はスチレンであり、成分B2は、エチレンと、プロピレン、4-メチル-1-ペンテン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1のうちの少なくとも1つとであり、前記発泡剤、すなわち成分(E)は、二酸化炭素、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、エタノール、1,1-ジフルオロエタン (HFC-152a)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン (HFC-134a)、塩化エチル、1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン (HFC-142b)、1,1,2,2-テトラフルオロエタン (HFC-134)、クロロジフルオロメタン (HFC-22) のうちの1つまたはそれ以上であることを特徴とする請求項23に記載のフォーム。

【請求項26】 前記フォームは、密度が $10\sim 150\text{kg/m}^3$ であり、気泡のサイズが $0.05\sim 5.0\text{mm}$ であることを特徴とする請求項21に記載のフォーム。

【請求項27】 前記フォームは、密度が $10\sim 70\text{kg/m}^3$ であり、気泡のサイズが $0.1\sim 1.5\text{mm}$ であることを特徴とする請求項21に記載のフォーム。

【請求項28】 前記アルケニル芳香族ポリマー材料は、アルケニル芳香族モノマー単位を70重量%を超える量で含み、前記実質的にランダムなインターポリマーを混合することにより、実質的にランダムなインターポリマーを含まない対応するフォームと比較してフォームの熱変形温度が約 5°C またはそれ以上上昇しており、このフォームは、密度が $10\sim 150\text{kg/m}^3$ であり、気泡のサイズが $0.05\sim 5.0\text{mm}$ であることを特徴とする請求項21に記載のフォーム。

【請求項29】 前記アルケニル芳香族ポリマー材料は、アルケニル芳香族モノマー単位を70重量%を超える量で含み、前記実質的にランダムなインターポリマーを混合することにより、実質的にランダムなインターポリマーを含まない対応するフォームと比較してフォームの熱変形温度が約 5°C またはそれ以上上昇しており、このフォームは、密度が $10\sim 70\text{kg/m}^3$ であり、気泡のサイズが $0.1\sim 1.5\text{mm}$ であることを特徴とする請求項21に記載のフォーム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、(A) アルケニル芳香族ポリマーおよび(B) ビニルまたはビニリデン芳香族および／または立体障害性脂肪族または脂環式ビニルまたはビニリデンの実質的にランダムインターポリマーを包含するポリマーを配合することによりアルケニル芳香族フォームの加熱撓み温度(熱変形温度)を増大する方法を記載する。適切なアルケニル芳香族ポリマーは、アルケニル芳香族ホモポリマー、ならびにアルケニル芳香族化合物およびコポリマー化可能エチレン性不飽和モノマーのコポリマーを含む。好ましいアルケニル芳香族ポリマーは、ポリスチレンである。実質的なランダムインターポリマーは、エチレン、および／または特定数の1つ又はそれ以上のビニルまたはビニリデン芳香族モノマーおよび／または立体障害性脂肪族または脂環式ビニルまたはビニリデンモノマーを有する1つ又はそれ以上の α -オレフィンモノマー由来のポリマー単位を包含する。好ましい実質的にランダムなインターポリマーは、エチレン／スチレンインターポリマーである。アルケニル芳香族ポリマーとの配合物中の実質的にランダムなインターポリマーの混入は、結果的に生じるフォームの加熱撓み温度の増大を引き起こす。

【0002】

アルケニル芳香族ポリマー、例えばポリスチレンから作られるフォームは、典型的には、温度が室温以上に有意に上げられると、寸法の変化を示す。アルケニル芳香族フォームの加熱撓み温度の考察は、フォームの実用温度限界(慣用的ポリスチレンフォームに関しては約165°F)に近い相対的高温用途に用いられる場合には、非常に重要である。フォームの加熱撓み温度が非常に低い場合には、それは形状減損および／または破裂を受け得る。フォーム製造中に設定される応力は、温度が上げられ、フォームの線状寸法が増大または低減する(フォーム配向に、ならびに細胞ガス圧が周囲圧より高いか低いかによって)と、消散される。有意の膨張または収縮が起こる温度は、ポリマーマトリックスのガラス転移温度によっており、これは残留発泡剤およびポリマー中で可溶性であるその他の添加剤による可塑化により降下され得る。これらの作用は、フォームの上方実用温

度も制限し得る。上方実用温度の一測定および温度の一関数としてフォームの寸法安定性を決定するための試験は、加熱撓み温度検定（ASTM D2126-94）であり、これは、異なる温度に曝された場合に、フォームの三次元の線状変化を測定する。

【0003】

アルケニル芳香族フォームに関する一般的高温用途は、屋根材においてである。屋根材においては、フォームは典型的には、暗色およびゴム様である屋根材成膜より下で用いられ、夏季に直接日光に曝露される一成員の下にある場合には、実用温度限界に達し得る。フォームが撓み始めると、その成員とフォームは分離して間隙ポケットを形成し得るが、これによりその下面に低機械的支持を有する膜が残される。下面支持の欠如は、膜をより破裂させやすくして、屋根の水漏れを引き起こす。

【0004】

米国特許第5,411,687号、第5,434,195号、第5,557,896号、第5,693,687号、第5,784,845号および第5,824,710号は、高加熱撓み温度を得るための一手段として、連続気泡フォーム（即ち、30%またはそれ以上の連続気泡を含有する）を開示する。しかしながら、これらのフォームの高連続気泡含量は、劣等断熱性能（絶縁発泡剤の急速損失による）ならびに吸水性増大を生じ得るが、これらはともに望ましくない。

【0005】

したがって、加熱撓み温度増大および寸法安定性改良を示す独立気泡アルケニル芳香族フォームを有するのが好ましく、これは良好な防湿性、耐水性および機械的強度も示す。このようなフォームに対する用途としては、建築および建設における、ならびに瓶およびその他の容器用のフォームフィルムラベルの調製における絶縁が挙げられ、この場合、このようなラベルの改良された寸法安定性は、ラベル添付瓶が二次加工後に冷却した場合、ラベルのあらゆる収縮または反りを最小限にし得る。

【0006】

アルケニル芳香族ポリマーならびに特定の種類および量の実質的にランダムな

インターポリマーの配合物から作られるフォームは、フォームが主として独立気泡である（即ち、20容積%またはそれ以下の連続気泡含量）場合でさえ、実質的にランダムなインターポリマーを含有せずに作られた類似のアルケニル芳香族ポリマーフォームと比較して、加熱撓み温度増大を示す、ということを、意外にも我々は見出した。さらに、インターポリマーを用いずに作られた対応するフォームと比較して、本発明のフォームは、クリープ試験（例えば、DIN 18164およびASTM3575suffix BB）および環境的寸法変化（ASTM C578-83）試験における同様のまたはより良好な性能を、ならびに引張り強さ／伸び率（ASTM D614-91）および引裂強さ／伸び率（ASTM D412-87）の改良を示す。

【0007】

本発明は、優れた引張／引裂、クリープおよび環境的寸法変化特性を保持しながら、加熱撓み温度増大および寸法安定性改良を示す改良型アルケニル芳香族ポリマーフォーム（およびそれらの製造方法）に関する。

本フォームは、以下の：

（A）80～98重量%（構成成分AおよびBの併合重量を基礎にして）の1つ又はそれ以上のアルケニル芳香族ポリマーであって、この場合、前記のアルケニル芳香族ポリマーの少なくとも1つは100,000～500,000の分子量（Mw）を有し、

（B）0.1～1000 g/10分の I_2 および1.5～20のMw/Mnを有する2～20重量%（構成成分AおよびBの併合重量を基礎にして）の1つ又はそれ以上の実質的ランダムインターポリマーであって、以下の：

（1）以下の：

（a）少なくとも1つのビニルまたはビニリデン芳香族モノマー、あるいは

（b）少なくとも1つの束縛（ヒンダード）脂肪族または脂環式ビニルまたはビニリデンモノマー、あるいは

（c）少なくとも1つの芳香族ビニルまたはビニリデンモノマーおよび少なくとも1つの束縛脂肪族または脂環式ビニルまたはビニリデンモノマーの組合せ

から得られる21～65 mol%のポリマー単位、ならびに

(2) 少なくとも1つのエチレンおよび／または C_{3-20} の α -オレフィンから得られる35~79 mol%のポリマー単位、ならびに

(3) (1) および (2) から得られるもの以外の1つ又はそれ以上のエチレン性不飽和重合可能モノマーから得られる0~20 mol%のポリマー単位を包含するインターポリマー、

(C) 任意に、1つ又はそれ以上の核生成剤、ならびに

(D) 任意に、1つ又はそれ以上のその他の添加剤、ならびに

(E) 0.2~5.0 g-mol/kg (構成成分AおよびBの併合重量を基礎にして) の総量中に存在する1つ又はそれ以上の発泡剤

を包含するが、この場合、前記フォームの加熱撓み温度は、実質的にランダムなインターポリマーを用いない対応するフォームと比較して、2℃またはそれ以上増大される。

【0008】

好ましい実施態様では、加熱撓み温度および寸法安定性の増大を示すフォームは、独立気泡フォーム (即ち、20 vol%またはそれ以下の連続気泡を有する) でもある。

この組合せは、21~65 mol%スチレンの実質的にランダムなインターポリマーが用いられる場合、加熱撓み温度増大を有する低密度アルケニル芳香族ポリマーフォームの製造を可能にする。これらの同一アルケニル芳香族ポリマーフォームがこれらのインターポリマーを用いずに作られる場合、加熱撓み温度は改良されない。さらに、フォームの引張および引裂特性は実質的にランダムなインターポリマーを用いることにより改良され得る、ということが予期せず見出された。

【0009】

定義

ある族に属する元素または金属に対する本明細書中の参照はすべて、CRC Press, Inc., 1989により出版され、著作権が取得された元素の周期表を指す。さらに、単数または複数の族に対するあらゆる参照は、族に番号を付けるためにIUPACシステムを用いてこの元素周期表に反映されているような単数または複数の族に対するものである。

【0010】

本明細書中に引用したあらゆる数値は、ある単位の増分の低い値から高い値までのすべての値を含むが、但し、任意の低い値と任意の高い値との間には少なくとも2単位の分離が存在する。一例として、例えば温度、圧力および時間のような、ある構成成分の量または可変性のある過程の値が1~90、好ましくは20~80、さらに好ましくは30~70であると記述される場合、15~85、22~68、43~51、30~32等のような値は、本明細書中では明白に列挙される、とものとする。1未満の値に関しては、一単位は、適切な場合には、0.0001、0.001、0.01または0.1であると考えられる。これらは、特に意図されたものの例に過ぎず、列挙された最低値と最高値の間の数値の考え得るすべての組合せが、同様の方法で本出願に明白に記述されると考えられるべきものである。

【0011】

「ヒドロカルビル」という用語は、本明細書中で用いる場合、任意の脂肪族、脂環式、芳香族、アリール置換脂肪族、アリール置換脂環式、脂肪族置換芳香族または脂肪族置換脂環式基を意味する。

「ヒドロカルビルオキシ」という用語は、それとそれが結合される炭素原子との間に酸素結合を有するヒドロカルビル基を意味する。

【0012】

「コポリマー」という用語は、本明細書中で用いる場合、少なくとも2つの異なるモノマーが重合されて、コポリマーを形成するポリマーを意味する。

「インターポリマー」という用語は、少なくとも2つの異なるモノマーが重合されてインターポリマーを作るポリマーを示すために本明細書中で用いられる。これは、コポリマー、ターポリマーなどを含む。

【0013】

「加熱撓み温度（熱変形温度）の増大」という用語は、実質的にランダムなインターポリマーを含有しない対応するフォームと比較して、2℃またはそれ以上の、好ましくは3℃またはそれ以上の、さらに好ましくは5℃またはそれ以上の本発明のフォームの加熱撓み温度の増大を示すために本明細書中で用いられる。

本発明は特に、少なくとも1つの実質的にランダムなインターポリマーを有す

る、1つ又はそれ以上のアルケニル芳香族ホモポリマー、またはアルケニル芳香族モノマーのコポリマー、および／またはアルケニル芳香族モノマーの1つ又はそれ以上の共重合可能エチレン性不飽和モノマー（エチレンまたは線状 $C_3 \sim C_{12}$ の α オレフィン以外）とのコポリマーを包含する。本発明のフォームは、実質的にランダムなインターポリマーを用いずに作られた同様の密度の対応するフォームと比較して、加熱撓み温度の増大を示す。

【0014】

アルケニル芳香族ポリマー物質は、小比率の非アルケニル芳香族ポリマーをさらに含み得る。アルケニル芳香族ポリマー物質は単に、1つ又はそれ以上のアルケニル芳香族ホモポリマー、1つ又はそれ以上のアルケニル芳香族コポリマー、1つ又はそれ以上のアルケニル芳香族ホモポリマーおよびコポリマーの各々の配合物、あるいは前記のいずれかと非アルケニル芳香族ポリマーとの配合物で構成され得る。組成物にかかわらず、アルケニル芳香族ポリマー物質は、50重量%より多い、好ましくは70重量%より多いアルケニル芳香族モノマー単位を包含する。最も好ましくは、アルケニル芳香族ポリマー物質は、完全に、アルケニル芳香族モノマー単位から成る。

【0015】

適切なアルケニル芳香族ポリマーとしては、スチレン、 α メチルスチレン、エチルスチレン、ビニルベンゼン、ビニルトルエン、クロロスチレンおよびプロモスチレンのようなアルケニル芳香族化合物から得られるホモポリマーおよびコポリマーが挙げられる。好ましいアルケニル芳香族ポリマーは、ポリスチレンである。アルケニル芳香族ポリマー物質は、市販のHIPS（高衝撃ポリスチレン）も含み得る。少量のモノエチレン性不飽和化合物、例えば C_{2-6} のアルキル酸およびエステル、イオノマー誘導体および C_{4-6} のジエンは、アルケニル芳香族化合物と共重合され得る。共重合可能化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、アクリロニトリル、無水マレイン酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、ビニルアセテートおよびブタジエンが挙げられる。

【0016】

「実質的にランダム」という用語（エチレン、および1つ又はそれ以上のビニルまたはビニリデン芳香族モノマーおよび／または脂肪族または脂環式ビニルまたはビニリデンモノマーを有する1つ又はそれ以上の α -オレフィンモノマー由来のポリマー単位を包含する実質的にランダムなインターポリマーにおいて）は、本明細書中で用いる場合、前記のインターポリマーのモノマーの分布は、ベルヌーイの統計モデルにより、あるいはJ. C. RandallによりPOLYMER SEQUENCE DETERMINATION, Carbon-13 NMR Method, Academic Press New York, 1977, pp. 71-78に記載されているような一次または二次マルコフの統計モデルにより説明され得る。好ましくは、実質的にランダムなインターポリマーは、3単位より多いビニル芳香族モノマーのブロック中のビニル芳香族モノマーの総量の15%より多くを含有しない。さらに好ましくは、インターポリマーは、高度のアイソタクチック性またはシンジオタクチック性により特性化されない。これは、実質的にランダムなインターポリマーの炭素-13 NMRスペクトルにおいて、メソジアド配列またはラセミジアド配列を表す主鎖メチレンおよびメチン炭素に対応するピーク領域が主鎖メチレンおよびメチン炭素の総ピーク領域の75%を超えるべきでない、ということを意味する。

【0017】

本発明のフォームを調製するために用いられるインターポリマーとしては、i) エチレンおよび／または1つ又はそれ以上の α -オレフィンモノマー、およびii) 1つ又はそれ以上のビニルまたはビニリデン芳香族モノマーおよび／または1つ又はそれ以上の立体障害性脂肪族または脂環式ビニルまたはビニリデンモノマー、および任意に、iii) その他の重合可能エチレン性不飽和モノマー（単数または複数）を重合することにより調製される実質的にランダムなインターポリマーが挙げられる。適切な α -オレフィンとしては、例えば炭素数3~20、好ましくは3~12、さらに好ましくは3~8の α -オレフィンが挙げられる。特に適しているのは、エチレン、プロピレン、ブテン-1、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン-1またはオクテン-1、あるいは1つ又はそれ以上のプロピレン、ブテン-1、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン-1またはオクテン-1と組

合せるエチレンである。これらの α -オレフィン、芳香族部分を含有しない。

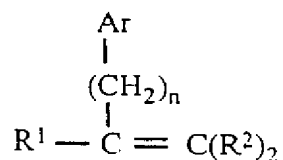
【0018】

その他の任意のエチレン性不飽和モノマー（単数または複数）としては、ノルボルネンおよび C_{1-10} のアルキルまたは C_{6-10} のアリール置換ノルボルネンが挙げられ、インターポリマーの一例はエチレン/スチレン/ノルボルネンである。

インターポリマーを調製するために用いられ得る適切なビニルまたはビニリデン芳香族モノマーとしては、例えば次式により表されるモノが挙げられる：

【0019】

【化7】



【0020】

（式中、 R^1 は、水素および炭素数1～4のアルキル基から成る基の群から選択され、好ましくは水素またはメチルであり、各 R^2 は、別々に、水素および炭素数1～4のアルキル基から成る基の群から選択され、好ましくは水素またはメチルであり、 Ar はフェニル基、またはハロ、 C_{1-4} -アルキルおよび C_{1-4} -ハロアルキルから成る群から選択される1～5個の置換基で置換されるフェニル基であり、そして n はゼロ～4、好ましくはゼロ～2の値を有し、最も好ましくはゼロである）。ビニル芳香族モノマーの例としては、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、 t -ブチルスチレン、クロロスチレン等が、これらの化合物のすべての異性体を含めて挙げられる。特に適切なこのようなモノマーとしては、スチレンおよびその低級アルキルまたはハロゲン置換誘導体が挙げられる。好ましいモノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、スチレンの低級アルキル（ $C_1 \sim C_4$ ）またはフェニル環置換誘導体、例えばオルト-、メタ-およびパラ-メチルスチレン、環ハロゲン化スチレン、パラビニルトルエンまたはその混合物等が挙げられる。さらに好ましい芳香族ビニルモノマーは、スチレンであ

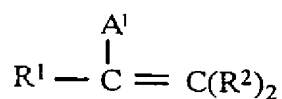
る。

【0021】

「立体障害（性）脂肪族または脂環式ビニルまたはビニリデン化合物」という用語は、次式に対応する付加重合可能なビニルまたはビニリデンモノマーを意味する：

【0022】

【化8】



【0023】

（式中、 A^1 は、炭素数20までの立体的に嵩高な脂肪族または脂環式置換基であり、 R^1 は、水素および炭素数1～4のアルキル基から成る基の群から選択され、好ましくは水素またはメチルであり、各 R^2 は、別々に、水素および炭素数1～4のアルキル基から成る基の群から選択され、好ましくは水素またはメチルであり、あるいは R^1 および A^1 は一緒に環系を形成する）。好ましい脂肪族または脂環式ビニルまたはビニリデン化合物は、エチレン性不飽和を保有する炭素原子の1つが第三級または第四級置換されるモノマーである。このような置換基の例としては、環状脂肪族基、例えばシクロヘキシル、シクロヘキセニル、シクロオクテニル、あるいはそれらの環アルキルまたはアリール置換誘導体、*tert*-ブチル、ノルボルニル等が挙げられる。最も好ましい脂肪族または脂環式ビニルまたはビニリデン化合物は、シクロヘキセンの種々の異性体ビニル-環置換誘導体および置換シクロヘキセン、ならびに5-エチリデン-2-ノルボルネンである。特に適しているのは、1-、3-、および4-ビニルシクロヘキセンである。例えば、炭素数3～20の α -オレフィンを含めた簡単な線状非分枝鎖 α -オレフィン、例えばプロピレン、ブテン-1、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン-1またはオクテン-1は、立体障害性脂肪族または脂環式ビニルまたはビニリデン

化合物の例ではない。

【0024】

実質的にランダムなインターポリマーとしては、EP-A-0,416,815 (James C. Stevens等) および米国特許第5,703,187号 (Francis J. Timmer) (これらの記載内容はともに、参照により本明細書中に含まれる) に記載されているような擬ランダムインターポリマーが挙げられる。実質的にランダムなインターポリマーは、種々の共触媒と組合せた1つ又はそれ以上のメタロセンまたは強制幾何学触媒の存在下で重合可能モノマーの混合物を重合することにより調製される。このような重合反応のための好ましい操作条件は、大気圧から3000気圧までの圧力、および-30℃～200℃の温度である。それぞれのモノマーの自己重合温度より高い温度での重合および非反応モノマー除去は、フリーラジカル重合に起因する少量のホモポリマー重合生成物の形成を生じ得る。

【0025】

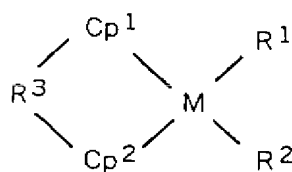
実質的にランダムなインターポリマーを調製するための適切な触媒および方法の例は、米国特許出願第702,475号 (1991年5月20日提出 (EP-A-514,828))、ならびに米国特許第5,055,438号、第5,057,475号、第5,096,867号、第5,064,802号、第5,132,380号、第5,189,192号、第5,321,106号、第5,347,024号、第5,350,723号、第5,374,696号、第5,399,635号、第5,470,993号、第5,703,187号および第5,721,185号に開示されている。

【0026】

実質的にランダムな α -オレフィン/ビニル芳香族インターポリマーは、以下の一般式により示される化合物をもちいて、JP07/278230に記載された方法によっても調製され得る：

【0027】

【化9】



【0028】

(式中、Cp¹およびCp²は、互いに別々に、シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはこれらの置換基であり、R¹およびR²は互いに別々に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~12の炭化水素基、アルコキシ基またはアリールオキシ基であり、Mは、I V族金属、好ましくはZrまたはHf、最も好ましくはZrであり、そしてR³は、Cp¹およびCp²を架橋するために用いられるアルキレン基またはシランジイル基である)。

【0029】

実質的にランダムな α -オレフィン/ビニル芳香族インターポリマーは、John G. Bradfute等(W. R. Grace & Co.)によりW095/32095に、R. B. Pannell (Exxon Chemical Patents, Inc.)によりW094/00500に、そしてPlastics Technology, p. 25 (1992年9月)に記載された方法によっても調製され得る。

米国特許出願第08/708,869号(1996年9月4日提出)およびW098/09999(ともにFrancis J. Timmers等)に開示された少なくとも1つの α -オレフィン/ビニル芳香族/ビニル芳香族/ α -オレフィンテトラドを包含する実質的にランダムなインターポリマーも適している。これらのインターポリマーは、ピーク-ピークノイズの3倍より大きい強度を有するそれらの炭素-13NMRスペクトル中の付加的シグナルを含有する。これらのシグナルは、化学シフト範囲43.70~44.25 ppmおよび38.0~38.5 ppmで出現する。特に、大ピークは、44.1、43.9および38.2 ppmで観察される。陽子検定NMR実験は、化学シフト領域43.70~44.25 ppmでのシグナルはメチン炭素であり、領域38.0~38.5 ppmのシグナルはメチレン炭素であることを示す。

【0030】

これら新規のシグナルは、少なくとも1つの α -オレフィン挿入が先行するか

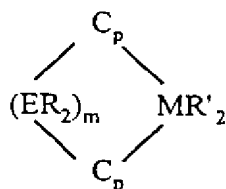
または後に続く2つの頭一尾ビニル芳香族モノマー挿入を包含する配列、例えばエチレン／スチレン／スチレン／エチレンテトラドによると考えられるが、この場合、前記テトラドのスチレンモノマー挿入は専ら1, 2（頭一尾）方式で起こる。スチレン以外のビニル芳香族モノマーおよびエチレン以外の α -オレフィンを含むこのようなテトラドに関しては、エチレン／ビニル芳香族モノマー／ビニル芳香族モノマー／エチレンテトラドは同様の炭素-13NMRピークを生じるが、しかし化学シフトはわずかに異なる、と当業者には理解される。

【0031】

これらのインターポリマーは、次式により表されるような触媒の存在下で、-30°C～250°Cの温度で重合を実行することにより調製され得る：

【0032】

【化10】

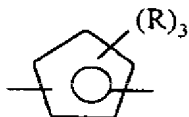


【0033】

（式中、各 C_p は別々に存在し、 M と π 結合した置換シクロペンタジエニル基であり、 E は C または Si であり、 M は IV 族金属、好ましくは Zr または Hf 、最も好ましくは Zr であり、各 R は別々に存在し、 H 、炭素数約30、好ましくは1～20、さらに好ましくは1～10のヒドロカルビル、シラヒドロカルビルまたはヒドロカルビルシリル、あるいはケイ素原子であり、各 R' は別々に存在し、 H 、ハロ、炭素数約30、好ましくは1～20、さらに好ましくは1～10のヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ、シラヒドロカルビルまたはヒドロカルビルシリル、あるいはケイ素原子であるか、あるいは2つの R' 基はともに C_{1-10} のヒドロカルビル置換1, 3-ブタジエンであり、 m は1または2であり、そして任意に、しかし好ましくは、活性化共触媒の存在化にある）。特に適切な置換シクロペンタジエニル基としては、次式により示されるものが挙げられる：

【0034】

【化11】



【0035】

(式中、各Rは別々に存在し、H、炭素数約30、好ましくは1~20、さらに好ましくは1~10のヒドロカルビル、シラヒドロカルビルまたはヒドロカルビルシリル、あるいはケイ素原子であるか、2つのR基は一緒にこのような基の二価誘導体を形成する)。好ましくは、Rは別々に存在し、(すべての異性体を充当する場合を含めて) 水素、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ベンジル、フェニルまたはシリルであるか、あるいは(充当する場合には、) 2つのこのようなR基は一緒に結合されて、縮合環系、例えばインデニル、フルオレニル、テトラヒドロインデニル、テトラヒドロフルオレニルまたはオクタヒドロフルオレニルを形成する。

【0036】

特に好ましい触媒としては、例えばラセミー(ジメチルシランジイル)-ビス-(2-メチル-4-フェニルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、ラセミー(ジメチルシランジイル)-ビス-(2-メチル-4-フェニルインデニル)-ジルコニウム、1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、ラセミー(ジメチルシランジイル)-ビス-(2-メチル-4-フェニルインデニル)-ジルコニウムジ-C1-4アルキル、ラセミー(ジメチルシランジイル)-ビス-(2-メチル-4-フェニルインデニル)-ジルコニウムジ-C1-4アルコキシドまたはそれらの任意の組合せ等が挙げられる。

【0037】

以下のチタンベースの拘束幾何学触媒: [N-(1, 1-ジメチルエチル)-1, 1-ジメチル-1-[(1, 2, 3, 4, 5-η)-1, 5, 6, 7-テト

ラヒドロ- σ -インダセン-1-イル] シランアミナト (2-) -N] チタンジメチル; ((3-tert-ブチル) (1, 2, 3, 4, 5- η)-1-インデニル) (tert-ブチルアミド) ジメチルシランチタンジメチル; および ((3-イソプロピル) (1, 2, 3, 4, 5- η)-1-インデニル) (tert-ブチルアミド) ジメチルシランチタンジメチルあるいはそれらの任意の組合せ等を用いることも可能である。

【0038】

本発明に用いられるインターポリマーのためのさらなる製造方法は、文献に記載されている。LongoとGrassi (Journal of Applied Polymer Science, Volume 58, pages 1701-1706 [1995]) は、エチレン-スチレンコポリマーを調製するためのメチルアルモキサン (MAO) およびシクロペンタジエニルチタントリクロリド (CpTiCl_3) を基礎にした触媒系の使用を報告した。XuとLin (Polymer Preprints, Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Volume 35, pages 686-687 [1994]) は、スチレンとプロピレンのランダムコポリマーを得るために $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{NdCl}_3/\text{Al}(\text{iBu})_3$ 触媒を用いた共重合を報告している。Lu等 (Journal of Applied Polymer Science, Volume 53, pages 1453-1430 [1994]) は、 $\text{TiCl}_4/\text{NdCl}_3/\text{MgCl}_2/\text{Al}(\text{Et})_3$ 触媒を用いたエチレンとスチレンの共重合を記載している。SernetzとMulhaupt (Macromol. Chem. Phys., v. 197, pp. 1071-1083, 1997) は、 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N-tert-ブチル})\text{TiCl}_2$ /メチルアルミノキサンチーグラ-ナッタ触媒を用いたスチレンとエチレンとの共重合に及ぼす重合条件の影響を記載している。架橋メタロセン触媒により生成されるエチレンとスチレンのコポリマーは、Arai、ToshiakiおよびSuzuki (Polymer Preprints, Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Volume 38, pages 349, 350 [1997]) に、そして米国特許第5,652,315号 (Mitui Toatsu Chemicals, Inc.に発行) により記載されている。 α -オレフィン/ビニル芳香族モノマーインターポリマー、例えばプロピレン/スチレンおよびブテン/スチレンの製造は、米国特許第5,244,996号 (Mitsui Petrochemical Industries Ltdに発行) または米国特許第5,652,315号 (Mitsui Petrochemical Industries Ltdに発行) に記載されているか、あるいはDE197 11 339 A1 (Denki

Kagaku Kogyo KK.) に開示されている。さらに、高アイソタクチック性の、したがって「実質的にランダム」でないけれども、Toru Arai等によりPolymer Preprints, Volume 39, No.1, March 1998に開示されたようなエチレンとスチレンのランダムコポリマーも、本発明のフォームのための配合物構成成分として用いられ得る。

【0039】

実質的にランダムなインターポリマーを調製する間に、高温でのビニル芳香族モノマーのホモ重合によりある量のアタクチックビニル芳香族ホモポリマーが生成され得る。ビニル芳香族ホモポリマーの存在は、概して、本発明の目的では確定されず、耐容され得る。ビニル芳香族ホモポリマーは、所望により、インターポリマーまたはビニル芳香族ホモポリマーのための非溶媒を用いた溶液からの選択的沈降のような抽出技術によって、インターポリマーから分離され得る。本発明のためには、インターポリマーの総重量を基礎にして30重量%以下、好ましくは20重量%未満のアタクチックビニル芳香族ホモポリマーが存在するのが好ましい。

【0040】

本発明のフォームの調製

本発明の組成物は、押出熱可塑性ポリマーフォーム、発泡性熱可塑性フォームビーズまたは発泡熱可塑性フォーム、ならびにそれらの粒子の膨張および／または融合および溶接により生成される製品を生成するために用いられ得る。

本フォームは、押出シート、棒、厚板、薄膜および断面形のようなあらゆる既知の物理学的形状をとり得る。フォーム構造は、発泡性ビーズを前記の形状のいずれかまたは任意のその他の形状に成形することによっても生成され得る。

【0041】

フォーム構造は、慣用的押出発泡工程により作られ得る。本発明のフォームは一般に、アルケニル芳香族ポリマー物質および1つ又はそれ以上の実質的にランダムなインターポリマーと一緒に加熱されて可塑化または溶融ポリマー物質を生成し、その中に発泡剤を混入して発泡性ゲルを生成し、そしてゲルをダイを通して押し出してフォーム製品を生成する溶融配合により調製される。ダイから押し

出す前に、ゲルは最適温度に冷却される。フォームを製造するためには、最適温度は配合物ガラス転移温度または融点であるかまたはそれより高い温度である。本発明のフォームに関しては、20容量%以下のフォーム中の連続気泡含量を生じるのに、そして最適発泡温度は、フォーム構造の物理的特性を最適化するのに十分な範囲である。発泡剤は、当業界で既知のあらゆる手段により、例えば押出機、ミキサー、配合機等を用いて、熔融ポリマー物質中に混入されるかまたは混合され得る。発泡剤は、熔融ポリマー物質の実質的膨張を防止するのに、そして一般的には、その中に均質に発泡剤を分さんするのに十分な高圧で、熔融ポリマー物質と混合される。任意に、核生成剤が、可塑化または熔融前に、ポリマー熔融物中に配合されるか、またはポリマー物質と乾燥配合され得る。実質的にランダムなインターポリマーは、押出機に投入前にポリマー物質と乾燥配合され得るか、あるいはポリマー濃縮物またはインターポリマー／有色顔料担体物質の形態で押出機に投入され得る。発泡性ゲルは、典型的には、フォーム構造の物理的特性を最適化するために、より低い温度に冷却される。ゲルは、押出機またはその他の混合装置中で、あるいは分離冷却器中で冷却され得る。ゲルは次に、所望の形状のダイを通して減圧または低圧ゾーンに押し出されるかまたは搬送されて、フォーム構造を形成する。低圧ゾーンは、ダイを通して押し出される前に発泡性ゲルが保持されるよりも低い圧力である。低圧は、過圧または減圧（真空）であり得るが、好ましくは大気圧レベルである。

【0042】

本発明のフォーム構造は、本発明の組成物を多孔口ダイ（マルチオリフィス）に通して押し出すことにより、融合ストランド形態で形成され得る。孔口は、熔融押出物の隣接流間の接触が発泡工程中に起きて、接触表面が一体のフォーム構造を生じるのに十分な付着力で互いに付着するよう配列される。ダイを出る熔融押出物の流れは、ストランドまたは断面形の形態をとり、これが、望ましくは、発泡し、融合し、そして互いに付着して、一体構造を生成する。望ましくは、融合された個々のストランドまたは断面形は、フォームの調製、造形および使用に際して遭遇する応力下でのストランド離層を防止するために、一体構造で付着したままであるべきである。融合ストランド形態でフォーム構造を生成するための

装置および方法は、米国特許第3, 573, 152号および第4, 824, 720号に認められる。

【0043】

本発明のフォーム構造は、米国特許第4, 323, 528号に認められるような押出工程を集積することによっても生成され得る。この工程では、大型側方横断面積を有する低密度フォーム構造が、1) ゲルが膨張させられた場合に、ゲルの粘度が発泡剤を保持するのに十分である温度で、本発明の組成物および発泡剤のゲルを圧力下で生成し、2) ゲルを発泡させない温度および圧力に維持された保持ゾーンにゲルを押し出し、保持ゾーンは、ゲルが発泡し、開口可能ゲートがダイ孔口を閉じるより低圧のゾーンに孔口開口を限定する出口ダイを有し、3) ゲートを定期的に開け、4) 保持ゾーンからダイ孔口を通して低圧ゾーンにそれを射出するために、ダイ孔口で実質的発泡が起こるより大きく、そして横断面積または形の実質的不規則性が生じるより小さい比率で、ゲル上の可動ラムにより機械的圧力を実質的に同時に適用し、そして5) 射出ゲルを少なくとも一寸法を非抑制化して発泡させてフォーム構造を生成することにより調製される。

【0044】

本発明のフォーム構造はさらに、発泡剤を含有する前発泡ビーズの発泡により、製品に成形するのに適した非架橋フォームビーズに生成され得る。ビーズは、発泡時点で成形されて、種々の形の製品を生成し得る。発泡ビーズおよび成形発泡ビーズフォーム製品の製造方法は、Plastic Foams, Part II, Frisch And Saunders, pp. 544-585, Marcel Dekker, Inc. (1973) およびPlastic Materials, Brydson, 5th Ed., pp. 426-429, Butterworths (1989) に記載されている。

【0045】

発泡性および発泡化ビーズは、バッチ法によりまたは押出法により製造され得る。発泡性ビーズ製造のバッチ法は、発泡性ポリスチレン (EPS) の製造のためのものと本質的には同一である。溶融配合または反応器内配合により作られるポリマー配合物の顆粒は、高温高圧の圧力容器内の水性懸濁液中で、または無水状態で、発泡剤を含浸される。次に、顆粒は減圧領域に迅速に排出されてフォームビーズに発泡するか、または冷却され、非発泡ビーズとして排出される。非発泡ビーズは次に、適切な手段を用いて、例えば上記または熱空気で、加熱されて

発泡する。押出法は、ダイ孔口までは、前記の慣用的フォーム押出法と本質的には同一である。ダイは、多数の孔を有する。非発泡ビーズを作るために、ダイ孔口を出る発泡性ストランドは、発泡を防止するために冷水よく中で直ちに急冷されて、次にペレット化される。あるいは、ストランドは、ダイ面出切断し、次に発泡させることによりフォームビーズに変換される。

【0046】

フォームビーズは次に、当業界で既知の任意の方法により、例えばフォームビーズを金型に装入し、金型を圧縮して、ビーズを圧縮し、そして例えば上記でビーズを加熱してビーズの融合および溶接を実行して、製品を生成することにより、成形され得る。任意に、ビーズは、金型に装入する前に、高圧高温出空気またはその他の発泡剤を含浸され得る。さらに、ビーズは、装入前に加熱され得る。フォームビーズは次に、当業界で既知の適切な成形法によりブロックまたは造形品に成形され得る（方法のうちのいくつかは、米国特許第3,504,068号および第3,953,558号に教示される）。前記の工程および成形方法の優れた教示は、C. P. Park（上記）p. 191, pp. 197-198およびpp. 227-229に認められる。

【0047】

フォームビーズを作るために、アルケニル芳香族ポリマーと1つ又はそれ以上の実質的にランダムなインターポリマーの配合物は、粒状化樹脂ペレットのような離散樹脂粒子に生成され、それらが実質的に不溶性である液体媒質中、例えば水中に懸濁され、オートクレーブまたはその他の圧力容器中で高温高圧出液体媒質中に発泡剤を導入することにより発泡剤を含浸され、そして大気または減圧領域中に迅速に排出されて、膨張し、フォームビーズを生成する。この工程は、米国特許第4,379,859号および第4,464,484号に十分に教示されている。

【0048】

発泡性熱可塑性ビーズの製造方法は、アルケニル芳香族モノマーおよび任意に、前記のアルケニル芳香族モノマーと異なる、ならびにそれと重合可能である少なくとも1つの付加的モノマーを提供し、そして実質的にランダムなインターポリマーを少なくとも1つの前記モノマー中に溶解し、第一および第二モノマーを重合して熱可塑性粒子を生成し、重合中または重合後に熱可塑性粒子中に発泡剤

を混入し、そして熱可塑性粒子を冷却して、発泡性ビーズを生成する。アルケニル芳香族モノマーは、重合可能モノマー（単数または複数）の併合重量を基礎にして、少なくとも約50重量%、好ましくは少なくとも約70重量%、さらに好ましくは少なくとも約90重量%の量で存在する。

【0049】

発泡性熱可塑性ビーズの別の製造方法は、アルケニル芳香族ポリマーと1つ又はそれ以上の実質的にランダムなインターポリマーの配合物を加熱して熔融ポリマーを生成し、高温で熔融ポリマー物質中に発泡剤を混入して発泡性ゲルを生成し、発泡が起きない温度である最適温度にゲルを冷却し、1つ又はそれ以上の孔口を有するダイを通して押し出して、1つ又はそれ以上の本質的に連続の発泡性熱可塑性ストランド（単数または複数）を生成し、そして発泡性熱可塑性ストランド（単数または複数）をペレット化して発泡性熱可塑性ビーズ（単数または複数）を生成することを包含する。あるいは、発泡化熱可塑性フォームビーズは、ダイから押し出す前に、ゲルが、この場合は配合物ガラス転移温度または融点である最適温度に冷却される場合に、製造され得る。本発明の発泡化熱可塑性フォームビーズに関しては、最適発泡温度は、20容量%またはそれ以下のフォーム中の連続気泡含量を生じるのに十分な範囲である。

【0050】

本発明のフォーム構造は、インフレーション法またはキャストフィルム法を用いて、瓶ラベルおよびその他の容器のための発泡フィルムを製造するためにも用いられ得る。フィルムは、本発明に用いられるポリマー組成物から成ることもあり得る1つまたは2つの表面層を有するコア中のフォームを得るために同時押出法によっても製造され得る。

【0051】

本発明のフォームの製造に有用な発泡剤としては、無機発泡剤、有機発泡剤および化学発泡剤が挙げられる。適切な無機発泡剤としては、窒素、硫黄ヘキサフルオリド（ SF_6 ）、アルゴン、水、空気およびヘリウムが挙げられる。有機発泡剤としては、二酸化炭素、炭素数1~9の脂肪族炭化水素、炭素数1~3の脂肪族アルコール、ならびに炭素数1~4の全部および一部ハロゲン化脂肪族炭化水素が

挙げられる。脂肪族炭化水素としては、メタン、エタン、プロパン、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン等が挙げられる。脂肪族アルコールとしては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノールおよびイソプロパノールが挙げられる。全部および一部ハロゲン化脂肪族炭化水素としては、フルオロカーボン、クロロカーボンおよびクロロフルオロカーボンが挙げられる。フルオロカーボンの例としては、フッ化メチル、ペルフルオロメタン、フッ化エチル、1, 1-ジフルオロエタン (HFC-152a)、フルオロエタン (HFC-161)、1, 1, 1-トリフルオロエタン (HFC-143a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (HFC-134a)、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン (HFC-134)、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、ペンタフルオロエタン (HFC-125)、ジフルオロメタン (HFC-32)、ペルフルオロエタン、2, 2-ジフルオロプロパン、1, 1, 1-トリフルオロプロパン、ペルフルオロプロパン、ジクロロプロパン、ジフルオロプロパン、ペルフルオロブタン、ペルフルオロシクロブタンが挙げられる。本発明で用いるための部分的ハロゲン化クロロカーボンおよびクロロフルオロカーボンとしては、塩化メチル、塩化メチレン、塩化エチル、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン (HCFC-141b)、1-クロロ-1, 1-ジフルオロエタン (HCFC-142b)、クロロジフルオロメタン (HCFC-22)、1, 1-ジクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタン (HCFC-123) および1-クロロ-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエタン (HCFC-124) が挙げられる。全部ハロゲン化クロロフルオロカーボンとしては、トリクロロモノフルオロメタン (CFC-11)、ジクロロジフルオロメタン (CFC-12)、トリクロロトリフルオロエタン (CFC-113)、ジクロロテトラフルオロエタン (CFC-114)、クロロヘプタフルオロプロパンおよびジクロロヘキサフルオロプロパンが挙げられる。化学発泡剤としては、アゾジカルボンアミド、アゾイソブチロニトリル、ベンゼンスルホンヒドラジド、4, 4-オキシベンゼンスルホニルセミカルバジド、*p*-トルエンスルホニルセミカルバジド、バリウムアゾジカルボキシレート、*N,N'*-ジメチル-*N,N'*-ジニトロソ-テレフタルアミン、トリヒドラジノトリアジン、ならびにクエン酸と重炭酸ナ

トリウムの混合物、例えばヒドロセロールHydrocerol (Boehringer Ingelheimの製品および商標) の名称で販売されているような種々の製品が挙げられる。これらの発泡剤はすべて、単一構成成分として、またはそれらの組合せの任意の混合物として、あるいは他の共発泡剤との混合物中で用いられ得る。

【0052】

フォーム生成ポリマーゲルを製造するためにポリマー溶融物質中に混入される発泡剤の量は、0.2~5.0 g/mol/ポリマー1 kg、好ましくは0.5~3.0 g/mol/ポリマー1 kg、最も好ましくは1.0~2.5 g/mol/ポリマー1 kgである。

さらに、フォーム気泡のサイズを制御するために、核剤が不可され得る。好ましい核剤としては、無機物質、例えば炭酸カルシウム、タルク、クレー、シリカ、ステアリン酸バリウム、珪藻土、クエン酸と重炭酸ナトリウムの混合物等が挙げられる。用いられる核剤の量は、ポリマー樹脂の重量100部当たり0~5重量部の範囲であり得る。好ましい範囲は、0~3重量部である。

【0053】

無機充填剤、顔料、酸化防止剤、酸掃去剤、紫外線吸収剤、難燃剤、加工助剤、押出助剤、その他の熱可塑性ポリマー、帯電防止剤等のような種々の添加剤が、本発明のフォーム構造中に混入され得る。その他の熱可塑性ポリマーの例としては、アルケニル芳香族ホモポリマーまたはコポリマー (2,000~50,000の分子量を有する) およびエチレン系ポリマーが挙げられる。

【0054】

フォームは、ASTM D-1622-88によれば、10~150、最も好ましくは10~70 kg/m³の密度を有する。

フォームは、ASTM D-3576-77によれば、0.05~5.0、好ましくは0.1~1.5 mmの平均気泡サイズを有する。

本発明のフォームは、厚板またはシートに二次成形されるのに特に適しており、望ましくは、30平方センチメートル (cm) またはそれ以上の横断面積および0.95 cmまたはそれ以上、好ましくは2.5 cmまたはそれ以上の横断面の厚みまたは小寸法を有する。

【0055】

本発明のフォームは、独立気泡である。本発明のフォームの独立気泡含量は、ASTM D2856-94によれば、80%以上である。

本発明のフォームの加熱撓み温度は、実質的にランダムなインターポリマーを用いずに作られた対応するフォームの加熱撓み温度と比較して、2℃またはそれ以上、好ましくは3℃またはそれ以上、さらに好ましくは5℃またはそれ以上増大される。

【0056】

本発明のフォーム構造は、例えば外壁外装（家の断熱）、基礎断熱および住宅用アンダーレイメント（residing underlayment）中間層用材に用いられるような本発明の構造から作られる断熱パネルを表面に適用することにより、表面を断熱するために用いられ得る。このようなパネルは、屋根材、建物、冷蔵庫等のようなあらゆる慣用的断熱用途に有用である。その他の用途としては、浮きドックおよび浮き桟橋（浮力用途）、ならびに種々の花および工芸用途が挙げられる。

【0057】

本発明のフォームを調製するために用いられるインターポリマーの特性および配合組成

本発明のフォームを調製するために用いられるポリマー組成物は、80~98、好ましくは85~97、さらに好ましくは90~95重量%（実質的にランダムなインターポリマーとアルケニル芳香族ホモポリマーまたはコポリマーの併合重量を基礎にして）の1つ又はそれ以上のアルケニル芳香族ホモポリマーまたはコポリマーを包含する。

【0058】

本発明のフォームを調製するために用いられるアルケニル芳香族ホモポリマーまたはコポリマーの分子量分布（ M_w/M_n ）は、2~7である。

本発明のフォームを調製するために用いられるアルケニル芳香族ホモポリマーまたはコポリマーの分子量（ M_w ）は、100,000~500,000、好ましくは120,000~350,000、さらに好ましくは130,000~325,000である。

【0059】

本発明のフォームを調製するために用いられるアルケニル芳香族ポリマー物質

は、50重量%より多い、好ましくは70重量%より多いアルケニル芳香族モノマー単位を包含する。最も好ましくは、アルケニル芳香族ポリマー物質は、全部アルケニル芳香族モノマー単位から成る。

本発明のフォームを調製するために用いられるポリマー組成物は、2~20、好ましくは3~15、さらに好ましくは5~10重量%（実質的にランダムなインターポリマーとアルケニル芳香族ホモポリマーまたはコポリマーの併合重量を基礎にして）の1つ又はそれ以上の実質的にランダムなインターポリマーを包含する。

【0060】

本発明のフォームを調製するために用いられるこれらの実質的にランダムなインターポリマーは、通常は、21~65、好ましくは29~52、さらに好ましくは29~45モル%の少なくとも1つのビニルまたはビニリデン芳香族モノマーおよび／または脂肪族または脂環式ビニルまたはビニリデンモノマーを、ならびに35~79、好ましくは48~71、さらに好ましくは55~71モル%のエチレンおよび／または炭素数3~20の少なくとも1つの脂肪族 α -オレフィンを含有する。

【0061】

本発明のフォームを調製するために用いられる実質的にランダムなインターポリマーのメルトインデックス（ I_2 ）は、0.1~1000、好ましくは0.3~30、さらに好ましくは0.5~10g/10分である。

本発明のフォームを調製するために用いられる実質的にランダムなインターポリマーの分子量分布（ M_w/M_n ）は、1.5~20、好ましくは1.8~10、さらに好ましくは2~5である。

【0062】

さらに、2,000~50,000、好ましくは4,000~25,000の分子量を有する少量のアルケニル芳香族ホモポリマーまたはコポリマーが、約20重量%（実質的にランダムなインターポリマーおよび種々のアルケニル芳香族ホモポリマーまたはコポリマーの併合重量を基礎にして）を越えない量で添加され得る。

以下の実施例で本発明を説明するが、いかなる点でもそれらは本発明の範囲を限定するものではない。

【0063】

実施例

試験方法

a) メルトフローおよび密度測定

本発明に用いられる実質的にランダムなインターポリマーの分子量は、ASTM D-1238によりメルトインデックス測定値を用いて示されるのが便利である。条件190℃/2.16 kg（「条件（E）」として形式的に既知であり、 I_2 としても知られている）が確定される。メルトインデックスは、ポリマーの分子量に反比例する。したがって、分子量が大きいほどメルトインデックスは低いが、しかし関係は線状ではない。

【0064】

さらに、本発明に用いられる実質的にランダムなインターポリマーの分子量を示すために有用なのは、Gottfertメルトインデックス（G、 $\text{cm}^3/10\text{分}$ ）であり、これは、190℃のポリエチレンの溶融密度である0.7632の溶融密度に設定された自動可塑性計用にASTM D1238手法を用いて、メルトインデックス（ I_2 ）と同様の方法で得られる。

【0065】

エチレン-スチレンインターポリマーに関するスチレン含量に対する溶融密度の関係を、29.8～81.8重量%スチレンの範囲に関して190℃で、全スチレン含量の一関数として測定した。これらの試料中のアタクチックポリスチレンレベルは、典型的には10%またはそれより低かった。アタクチックポリスチレンの影響は、低レベルのために最小限であると考えられた。さらに、アタクチックポリスチレンの溶融密度および高総スチレンを有する試料の溶融密度は、非常によく似ている。溶融密度を確定するために用いられる方法は、溶融密度パラメーターを0.7632に設定し、 I_2 重量が大挙する時間の一関数としての溶融ストランドの収集を伴うGottfertメルトインデックス機を用いた。各溶融ストランドに関する重量および時間を記録し、標準化して、質量をグラム/10分で得た。計器の算出 I_2 メルトインデックス値も記録した。実際の溶融密度を算出するために用いた方程式を以下に示す：

$$\delta = \delta_{0.7632} \times I_2 / I_{2\text{Gottfert}}$$

(式中、 $\delta_{0.7632}=0.7632$ および I_2 Gottfert=表示メルトインデックス)。

【0066】

算出溶融密度の線状最小自乗適合度対総スチレン含量は、以下の方程式に関する0.91という相関係数と一致する：

$$\delta = 0.00299 \times S + 0.723$$

(式中、S=ポリマー中のスチレンの重量%)。総スチレン対溶融密度の係数を用いて、スチレン含量が分かっている場合にはこれらの方程式を用いて、実メルトインデックス値を決定し得る。

【0067】

そこで、総スチレン含量が73%であるポリマーに関しては、測定メルトフロー(「Gottfert数」)を用いて、以下のように算出される：

$$\delta = 0.00299 \times 73 + 0.723 = 0.9412$$

(ここで、 $0.9412/0.7623 = I/G\#$ (測定値) = 1.23)

b) スチレン分析

インターポリマースチレン含量およびアタクチックポリスチレン濃度を、陽子核磁気共鳴(1H NMR)を用いて確定した。陽子NMR試料はすべて、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン- d_2 (TCE- d_2)中で調製した。その結果生じた溶液は、重量で1.6~3.2%ポリマーであった。メルトインデックス(I_2)は、2 g/10分より大きい場合は、40 mgのインターポリマーを用い、1.5~2 g/10分の場合は30 mgのインターポリマーを用い、 I_2 が1.5 g/10分未満の場合には20 mgのインターポリマーを用いた。インターポリマーは、5 mm試料管中で直接計量した。TCE- d_2 の0.75 mLアリコートを注射器で付加し、締め込みポリエチレンキャップで管に蓋をした。水浴中で85°Cに試料を加熱して、インターポリマーを軟化した。混合を提供するために、蓋をした試料を、加熱銃を用いて、時折還流させた。

【0068】

陽子NMRスペクトルを、80°Cで試料プローブを有するVarian VXR 300に集積させ、5.99 ppmでTCE- d_2 の残留陽子と参照させた。遅延時間を1秒の間で変化させ、各試料に関して3回、データを収集した。インターポリマー試料の分

析には、以下の計器条件を用いた：

Varian VXR-300、標準 ^1H ：

掃引幅、5000 Hz

獲得時間、3.002秒

パルス幅、 8μ 秒

周波数、300 MHz

遅延、1秒

トランジェント、16

試料当たりの全分析時間は、約10分であった。

【0069】

最初に、約192,000の分子量（Mw）を有するポリスチレンの試料に関する ^1H NMRスペクトルを、遅延時間1秒で獲得した。図1に示すように、陽子を「標識」した：bは分枝鎖、aは α 、oはオルト、mはメタ、pはパラであった：

【0070】

【化12】

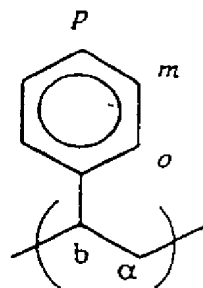


図1.

【0071】

図1で標識した陽子に基づいて、積分を測定した。「A」はa P Sを示す。積分 $A_{7.1}$ （芳香族、約7.1 ppm）は、3個のオルト／パラ陽子であり、積分 $A_{6.6}$ （芳香族、約6.6 ppm）は2個のメタ陽子である、と考えられる。2個の脂肪族陽子標識化 α は、1.5 ppmで共鳴し、1個の陽子標識化bは1.9 ppmである。脂肪族領域を、0.8から2.5 ppmまで積分し、 A_{a1} と呼ぶ。 $A_{7.1} : A_{6.6} : A_{a1}$ に關す

る理論比は、3 : 2 : 3 または 1.5 : 1 : 1.5 であり、数回の 1 秒遅延時間に関してポリスチレン試料に関して観察された比と非常によく相関する。適切な積分を積分 A で割ることにより、積分を検査し、ピーク割当を立証するために用いられる比計算を実施した。比 A_r は $A_{7.1} / A_{6.6}$ である。

【0072】

領域 $A_{6.6}$ に 1 の値を割り当てた。比 A 1 は積分 $A_{al} / A_{6.6}$ である。収集されたスペクトルはすべて、 $(o + p) : m : (\alpha + b)$ の予測 1.5 : 1 : 1.5 積分比を有した。芳香族対脂肪族陽子の比は、5対3である。2対1という脂肪族比は、図 1 におけるそれぞれ α および b を標識した陽子に基づいて予測される。この比は、2つの脂肪族ピークを別々に積分した場合にも観察された。

【0073】

エチレン／スチレンインターポリマーに関しては、2分の1の遅延時間を用いた¹H NMRスペクトルは、7.1 ppmでのピークの積分がコポリマーのすべての芳香族陽子、ならびに a P S の o & p 陽子を含むよう限定された積分 $C_{7.1}$ 、 $C_{6.6}$ および C_{al} を有した。同様に、インターポリマーのスペクトル中の脂肪族領域 C_{al} の積分は、a P S およびインターポリマーの両方からの脂肪族陽子を含み、いずれかのポリマーからのシグナルを解明する明白な基線はなかった。6.6 ppmでのピークの積分 $C_{6.6}$ は他の芳香族シグナルから解明され、単に a P S ホモポリマー（おそらくはメタ陽子）によるものであると考えられる。6.6 ppmでのアタクチックポリスチレン（積分 $A_{6.6}$ ）に関するピーク割当は、約192,000の分子量（Mw）を有するポリスチレンの信頼すべき試料との比較に基づいて成された。これは、極低レベルのアタクチックポリスチレンでは、非常に弱いシグナルがここでは観察されるだけであるため、合理的な仮定である。したがって、コポリマーのフェニル陽子は、このシグナルに関与しないにちがいない。この仮定により、積分 $A_{6.6}$ は、a P S 含量を定量的に確定するための基礎となる。

【0074】

次に、以下の方程式を用いて、エチレン／スチレンインターポリマー試料中のスチレン混入度を確定し：

$$(C_{\text{フェニル}}) = C_{7.1} + A_{7.1} - (1.5 \times A_{6.6})$$

$$(\text{C脂肪族}) = C_{al} - (1.5 \times A_{6.6})$$

$$s_c = (\text{Cフェニル}) / 5$$

$$e_c = (\text{C脂肪族} - (3 \times s_c)) / 4$$

$$E = e_c / (e_c + s_c)$$

$$S_c = s_c / (e_c + s_c)$$

そして、以下の方程式を用いて、インターポリマー中のエチレンおよびスチレンのモル%を算出した：

【0075】

【数1】

$$\text{Wt \% E} = \frac{E * 28}{(E * 28) + (S_c * 104)} (100)$$

及び

$$\text{Wt \% S} = \frac{S_c * 104}{(E * 28) + (S_c * 104)} (100)$$

【0076】

(式中、 s_c および e_c は、それぞれインターポリマー中のスチレンおよびエチレン陽子分画であり、そして S_c および E は、それぞれインターポリマー中のスチレンモノマーおよびエチレンモノマーのモル分画である)。

次に、インターポリマー中のa P Sの重量%を、以下の方程式により確定した：

【0077】

【数2】

$$\text{Wt\%aPS} = \frac{(\text{Wt\%S}) * \left(\frac{A_{6.6/2}}{S_c} \right)}{100 + \left[(\text{Wt\%S}) * \left(\frac{A_{6.6/2}}{S_c} \right) \right]} * 100$$

【0078】

フーリエ変換赤外分光法（FTIR）により、総スチレン含量も確定した。

本発明の実施例および比較実験に用いられるエチレン／スチレンインターポリマー（ESI）の調製

1) ESI 1～3の調製

ESI 1～3は、以下の触媒および重合法を用いて調製される実質的にランダムなエチレン／スチレンインターポリマーである。

【0079】

触媒A（1H-シクロペンタ[1]フェナントレン-2-イル）ジメチル（ターブチルアミド）-シランチタニウム1，4-ジフェニルブタジエン）の調製

1) リチウム1H-シクロペンタ[1]フェナントレン-2-イルの調製

1.42 g (0.00657 mol) の1H-シクロペンタ[1]フェナントレンおよび120 mlのベンゼンを含む250 ml丸底フラスコに、混合ヘキサン中のn-BuLiの1.60 M溶液4.2 mlを滴下した。溶液を一夜攪拌した。濾過によりリチウム塩を単離し、25 mlベンゼンで2回洗浄して、真空乾燥した。単離収量は1.426 g (97.7%)であった。1HNMR分析は、主異性体が2位置で置換されることを示した。

【0080】

2) (1H-シクロペンタ[1]フェナントレン-2-イル）ジメチルクロロシランの調製

14.16 g (0.0322 mol) のジメチルジクロロシラン（Me₂SiCl₂）および250 mlのテトラヒドロフラン（THF）を含む500 ml丸底フラスコに、THF中の1.45 g (0.0064 mol) のリチウム1H-シクロペンタ[1]フェナントレ

ン-2-イルの溶液を滴下した。溶液を約16時間攪拌し、その後、減圧下で溶媒を除去し、油状固体を残して、これをトルエンで抽出し、珪藻土フィルター助剤（セライト）を通して濾過し、トルエンで2回洗浄して、真空乾燥した。単離収量は1.98 g (99.5%)であった。1H NMR分析は、主異性体が2位置で置換されることを示した。

【0081】

3. (1H-シクロペンタ[1]フェナントレン-2-イル)ジメチル(ターブチルアミノ)シランの調製

1.98 g (0.0064 mol) の(1H-シクロペンタ[1]フェナントレン-2-イル)ジメチルジクロロシランおよび250 mlのヘキサンを含む500 ml丸底フラスコに、2.00 ml (0.0160 mol) のターブチルアミンを滴下した。反応混合物を数日間攪拌した後、珪藻土フィルター助剤（セライト）を用いて濾過し、ヘキサンで2回洗浄した。減圧下で残留溶媒を除去することにより、生成物を単離した。単離収量は1.98 g (88.9%)であった。

【0082】

4. ジリチオ(1H-シクロペンタ[1]フェナントレン-2-イル)ジメチル(ターブチルアミノ)シランの調製

1.03 g (0.0030 mol) の(1H-シクロペンタ[1]フェナントレン-2-イル)ジメチル(ターブチルアミノ)シラン)および120 mlのベンゼンを含む250 ml丸底フラスコに、混合ヘキサン中のn-BuLiの1.60 M溶液3.90 mlを滴下した。反応混合物を約16時間攪拌した。濾過により生成物を単離し、ベンゼンで2回洗浄して、真空乾燥した。単離収量は1.08 g (100%)であった。

【0083】

5. (1H-シクロペンタ[1]フェナントレン-2-イル)ジメチル(ターブチルアミノ)シランチタニウムジクロリドの調製

1.17 g (0.0030 mol) のTiCl₄・3THFおよび120 mlのTHFを含む250 ml丸底フラスコに、急速滴下速度で、1.08 gのジリチオ(1H-シクロペンタ[1]フェナントレン-2-イル)ジメチル(ターブチルアミノ)シラン)のTHF溶液約50 mlを付加した。混合物を約20°Cで1.5時間攪拌し、その時点で、

0.55 g (0.002 mol) の固体 PbCl_2 を付加した。さらに1.5時間攪拌後、THFを真空下で除去し、残渣をトルエンで抽出して、濾過し、真空乾燥して、橙色固体を得た。単離収量は1.31 g (93.5%) であった。

【0084】

6. (1H-シクロペンタ[1]フェナントレン-2-イル)ジメチル(ターブチルアミノ)シランチタニウム1,4-ジフェニルブタジエンの調製

約80 mlの70℃トルエン中の(1H-シクロペンタ[1]フェナントレン-2-イル)ジメチル(ターブチルアミノ)シランチタニウムジクロリド(3.48 g, 0.0075 mol) および1.551 g (0.0075 mol) の1,4-ジフェニルブタジエンのスラリーに、 $n\text{-BuLi}$ (0.0150 mol) の1.6 M溶液9.9 mlを付加した。溶液は直ぐに黒化した。温度を上げて、混合物を還流させ、混合物をその温度に2時間保持した。混合物を約-20℃に冷却し、減圧下で揮発性物質を除去した。残渣を、約20℃で16時間、60 mlの混合ヘキサン中でスラリー化した。混合物を約-25℃で1時間冷却した。真空濾過により固体をガラスフリット上に収集し、真空乾燥した。乾燥固体をガラス繊維円筒濾紙中に置いて、ソックスレー抽出器を用いてヘキサンで固体を連続抽出した。6時間後、沸騰ポット中に結晶固体が観察された。混合物を約-20℃に冷却し、濾過により冷混合物から単離し、減圧下で乾燥して、1.62 gの暗色結晶固体を得た。炉液は捨てた。抽出器中の固体を攪拌し、さらに混合ヘキサンを付加して抽出を継続させて、さらに0.46 gの所望の生成物を暗色結晶固体として得た。

ESI 1~3の重合

連続動作するループ式反応装置(36.8ガロン、139リットル)の中でESI 1~3を調製した。インガーソルドレッサー二軸スクリーポンプを用いて混合を行った。反応装置は、液体を一杯に入れて、475psig (3,275kPa) にて運転した。滞留時間は約25分にした。原料と触媒/共触媒を、注入装置とケニックス固定式混合装置を通じて二軸スクリーポンプの吸入口に流し込んだ。この二軸スクリーポンプから排出された混合物は、直径2インチのラインを通じ、直列に接続された2台のケミニアーケニックス10-68タイプBEMマルチチューブ熱交換器に供給した。これら熱交換器のチューブには、熱伝達をよくするためのらせん状テ

ープを收容した。循環流は、後段の熱交換器を出た後、注入装置と固定式混合装置を通じてポンプの吸入口に戻した。熱伝達用のオイルを熱交換器のジャケット内を循環させ、第一の熱交換器の直前に位置するループ温度プローブを制御した。ループ式反応装置からの流出流を2台の熱交換器の間から取り出した。流出流の流量および密度をマイクロモーションを用いて測定した。

【0085】

反応装置に供給する溶媒は、2つの異なる供給源から供給した。8480-S-Eパルサフィーダーダイヤフラムポンプからの新鮮なトルエン流は、反応装置のシーリングを洗浄するための洗浄流（20ポンド/時、すなわち9.1kg/時）として利用した。流量は、マイクロモーション流量計で測定した。リサイクルする溶媒は、並列に接続した5台の8480-S-Eパルサフィーダーダイヤフラムポンプの吸入側で自由状態のスチレン・モノマーと混合した。これら5台のパルサフィーダーダイヤフラムポンプを用い、溶媒とスチレンを650psig（4,583kPa）にて反応装置に供給した。新鮮なスチレン流を1台のマイクロモーション流量計で測定し、リサイクル溶媒／スチレン総合流を別のマイクロモーション流量計で測定した。エチレンは、687psig（4,838kPa）にて反応装置に供給した。エチレン流は、マイクロモーション質量流量計で測定した。ブルックス流量計／制御装置を用い、エチレン制御バルブの出口の位置でエチレン流の中に水素を供給した。

【0086】

エチレン／水素混合物を周囲温度にて溶媒／スチレン流と混合した。この総合供給流が反応ループに入るときの温度は、ジャケットに-10℃のグリコールを入れた熱交換器によって2℃まで下げた。3つの触媒成分を3つの別々のタンクで調製した。新鮮な溶媒と、濃縮した触媒／共触媒予備混合物とを混合してそれぞれの作業タンクに添加し、速度可変式680-S-AEN7パルサフィーダーダイヤフラムポンプを通じて反応装置に供給した。すでに説明したように、3成分触媒系は、二軸スクリュウポンプの吸入口から、注入装置と固定式混合装置を通じて反応ループに入れた。原料供給流も、触媒注入点の下流であるが二軸スクリュウポンプの吸入口よりは上流の位置で、注入装置と固定式混合装置を通じて反応ループに供給した。

【0087】

マイクロモーション流量計で溶液の密度を測定した後、触媒阻止剤（溶媒を混合した水）を反応生成物ラインに添加して重合を停止させた。ライン中の固定式混合装置により、触媒阻止剤分散液と添加物を反応装置からの流出流に供給した。次にこの流出流を、反応装置の後段に位置するヒーターに入れた。このヒーターから、溶媒を気化して除去するための追加エネルギーを供給した。この気化は、反応装置の後段に位置するヒーターから流出流が出てくるときに起こり、その結果として圧力は、反応装置の圧力制御バルブの位置で、絶対圧力で475psig（3,275kPa）から450mmHg（60kPa）に低下した。

【0088】

気化したこのポリマーを、熱いオイル入りのジャケットのついた2台の液化装置のうちの第1の液化装置に入れた。この第1の液化装置からの気化した揮発成分は、グリコール入りジャケットのついた熱交換器で凝縮し、真空ポンプの吸入口を通過させ、溶媒とスチレン／エチレンを分離する容器に放出した。この容器の底部から溶媒とスチレンをリサイクル溶媒として除去し、エチレンは頂部から排出した。このエチレン流をマイクロモーション質量流量計で測定した。流出するエチレンの測定値と、溶媒／スチレン流に溶けたガスの計算値とを利用して、エチレンの転換率を計算した。液化装置内で分離したポリマーと残留している溶媒を歯車ポンプを用いて第2の液化装置にポンピングした。第2の液化装置内の圧力を絶対圧力で5mmHg（0.7kPa）にして残留溶媒を気化させた。この溶媒をグリコール入りジャケットのついた熱交換器の中で凝縮し、別の真空ポンプを用いてポンピングし、廃棄物用のタンクに移した。乾燥ポリマー（全揮発成分が1000ppm未満）を、6穴のダイを備える水中ペレット化装置に歯車ポンプを用いてポンピングし、ペレット化し、遠心脱水し、1000ポンドの箱に回収した。

【0089】

さまざまなエチレン・スチレン・インターポリマー（ESI 1～3）を調製するのに使用したさまざまな触媒や共触媒と処理条件を表1にまとめてある。表2には、これらインターポリマーの特性がまとめてある。

【0090】

【表 1】

表 1. ESI 1～3 の調製条件

ESI 番号	反応温度 °C	溶剤流 lb/hr (kg/hr)	エチレン流 lb/hr (kg/hr)	水素流 scm	スチレン流 lb/hr (kg/hr)	エチレン 転化率%	B/Ti 比	MMAO ^d /Ti 比	触媒	共触媒
ESI 1	73	445 (202)	33 (15)	432	115 (52)	92	6.0	13.0	A ^a	B ^b
ESI 2	100	470 (213)	64 (29)	998	55 (25)	95	6.0	16.0	A ^a	B ^b
ESI 3	61	386 (175)	20 (9)	0	100 (45)	88	3.50	2.5	A ^a	B ^b

【0091】

*N/A=データなし

a 触媒Aは、(1H-シクロペンタ[1]フェナントレン-2-イル) ジメチル (t-ブチ

ルアミド) -シランチタニウム-1, 4-ジフェニルブタジエン)

b 触媒Bは、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン (CAS# 001109-15-5)

c アクゾ・ノーベル社がMMAO-3A (CAS# 146905-79-5) として市販している修飾したメチルアルミノキサン

【0092】

【表2】

表 2. ESI 1～3の調製

ESI 番号	コポリマースチレン (wt. %)	コポリマースチレン (mol. %)	アタクチック (wt%)	メルトインデックス、 I_2 (g/10min)
ESI-1	68.1	19.5	3.0	0.96
ESI-2	38.8	37.5	0.4	0.74
ESI-3	69.5	38.0	8.9	0.94

【0093】

ポリスチレンブレンド成分

PS1は、平均分子量 M_w が296,000で、多分散度 M_w/M_n が2.7の粒子状ポリスチレンである。

PS2は、平均分子量 M_w が148,700で、多分散度 M_w/M_n が5.5の粒子状ポリスチレン

である。

実施例1～2

単スクリューの押出機、混合装置、冷却装置、ダイを備えた発泡プロセスを利用して、フォーム・シートを作った。HCFC-22を発泡剤として樹脂100に対して5.7部（phr）のレベルで用い、ポリスチレンを発泡させるとともに、ポリスチレンとESIの混合物を発泡させた。タルクを核生成剤として用いた。すべてのフォームは140℃で作った。表3にフォームの特性をまとめてある。

実施例3

単スクリューの押出機、混合装置、冷却装置、ダイを備えた発泡プロセスを利用して、厚いフォーム板を作った。二酸化炭素を発泡剤として4.7phrのレベルで用い、ポリスチレンを発泡させるとともに、ポリスチレンとESIの混合物を発泡させた。これ以外の添加物は、ヘキサブロモシクロドデカン=2.5phr、ステアリン酸バリウム=0.2phr、青色顔料=0.15phr、ピロリン酸四ナトリウム=0.2phr、直線状の低密度ポリエチレン=0.4phrであった。発泡温度は123℃であった。

【0094】

実施例1～3のデータによると、本発明のフォームでは、ランダムなインターポリマー混合成分が実質的に含まれないように作った比較用のフォームと比べて、熱変形温度が有意に上昇していることがわかる。さらに、他の物理的特性や機械的特性は、一般に、本発明のフォームにおいて、比較例のフォームと同様であるか、比較例のフォームよりも優れていた。

【0095】

【表3】

【0096】
【表4】

表3. HCF0-22を発泡剤として使用したPS/ESIブレンドで上昇した熱変形温度

例番号	ブレンド 組成 wt%	タルク (phr)	厚さ mm	フォーム 密度 kg/m ³	%連続 気泡	平均気泡 サイズ mm	熱変形 温度 °C	引裂き強さ (kN/m) MD (CD)	引裂き伸び率 (%) MD (CD)	引張強さ (MPa) MD (CD)	引張伸び率 (%) MD (CD)	圧縮 クリープ (%) ASTM D357 suffix B8
実施例 1	85%PSI/1 %ESI 1	0.5	3.2	72.9	13.6	0.84	85	6.5 (6.6)	4.6 (4.5)	1.89 (1.54)	10.3 (7.8)	4.0
実施例 2	85%PSI/1 %ESI 1	0.9	2.5	74.9	14.0	0.68	85	8.5 (7.5)	4.0 (3.4)	2.57 (1.78)	10.9 (9.3)	2.6
比較例 1	100wt% PSI	0.5	2.6	68.4	7.7	0.49	74	5.9 (5.9)	2.4 (3.0)	2.31 (1.83)	7.5 (7.3)	4.2
比較例 2	85% PSI/15% ESI 2	0.9	2.3	82.9	14.7	0.70	74	8.8 (7.9)	4.0 (3.4)	2.45 (1.96)	8.6 (9.2)	2.8

表 4. CO₂ を発泡剤として使用したPS/ESIブレンドで上昇した熱変形温度

例番号	ブレンド組成	厚さ mm	フォーム 密度 kg/m ³	%連続 気泡	平均気泡 サイズ mm	熱変形 温度 °C	WD (%) DIN 18164	EDC (%) ASTM C578-83
実施例 3	95%PS2/5 %ESI 3	37	40.9	18.8	0.34	97	1.9	合格
比較例 3	100wt%PS2	48	37.9	4.1	0.28	82	1.3	合格

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 99/27114

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7	C08J9/00	C08L25/00 C08L25/06 C08L25/08
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7	C08J	C08L
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 99 47592 A (PARK CHUNG P ; IMEOKPARIA DANIEL D (US); DOW CHEMICAL CO (US); CHAU) 23 September 1999 (1999-09-23) page 3, line 29,30; claims 1-22	1-29
P, X	WO 99 20685 A (BARRY RUSSELL P ; BABINEC SUSAN J (US); DOW CHEMICAL CO (US); GUEST) 29 April 1999 (1999-04-29) page 48, line 19,20; claim 1 page 33, line 4-8 page 34, line 4-7 page 36, line 10,11	1-29
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "B" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
29 February 2000		09 MAR 2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5318 Patentkan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Natus, G

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

page 1 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 99/27114

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 10014 A (PARK CHUNG P ;SIKKEMA KEVIN D (NL); CLINGERMAN GEORGE P (US); TIMM) 12 March 1998 (1998-03-12) page 18, line 38-40 claims 1,7 examples 1-14 -----	1-29

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

page 2 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US 99/27114

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9947592	A	23-09-1999	AU 3091999 A	11-10-1999
WO 9920685	A	29-04-1999	AU 1085999 A	10-05-1999
WO 9810014	A	12-03-1998	US 5703187 A	30-12-1997
			EP 0923616 A	23-06-1999
			US 5872201 A	16-02-1999

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72) 発明者 シリハル, ステファニー シー.
スイス国, ツェーハー 8134 アドリスビル, ゾーネンベルクシュトラッセ 90

Fターム(参考) 4F074 AA17 AA32 AB01 AB02 AB05
AC02 AC17 AC25 AC26 AC32
AD10 AG01 AG20 BA12 BA13
BA14 BA16 BA18 BA20 BA31
BA32 BA35 BA36 BA37 BA38
BA39 BA53 BB05 CA22 CA32
DA03 DA17
4J002 BB04X BC02W BC03W BC04X
DA027 DA037 DE137 DE226
DE236 DJ016 DJ036 DJ046
EG036 FD017 FD206 FD32

(54) 【発明の名称】 アルケニル芳香族ポリマー及び α -オレフィン/ビニルもしくはビニリデン芳香族及び/又は立体障害脂肪族もしくは脂環式ビニルもしくはビニリデンインターポリマーのブレンドから製造される、高められた熱変形温度を有するフォーム